

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09C 3/08 (2006.01)

C09C 1/40 (2006.01)

C09D 17/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02156355.1

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1262611C

[22] 申请日 2002.10.31 [21] 申请号 02156355.1

[30] 优先权

[32] 2001.10.31 [33] US [31] 10/004, 486

[71] 专利权人 西尔伯莱恩制造公司

地址 美国宾西法尼亚

[72] 发明人 H·T·拉姆伯恩

R·E·索尔瓦恩 C·B·基默

审查员 刘元霞

[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 陈季壮

权利要求书 8 页 说明书 11 页

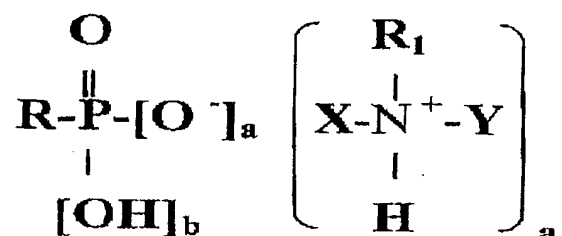
[54] 发明名称

金属片状粉末的磷酸衍生物处理

[57] 摘要

使用由有机磷酸与胺之间反应得到的产物处理金属颜料微粒，以便抑制该金属颜料微粒与水反应，所述胺有至少一个含有至少六个碳原子的有机基团。处理的金属微粒可以用于涂料和油墨组合物。另外，处理的金属颜料微粒可以用于配制膏和分散液，提供给涂料生产者。

1. 一种处理金属颜料微粒以便抑制该微粒与水反应的方法，该方法包括：
使含有金属颜料微粒的组合物与具有下式的盐进行接触：



式中 a 是 0.25-2.0,

b 是 0.0-1.75, 而 $a + b = 2.0$,

R 含有至少六个碳原子, 并选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基, 并且 R 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代;

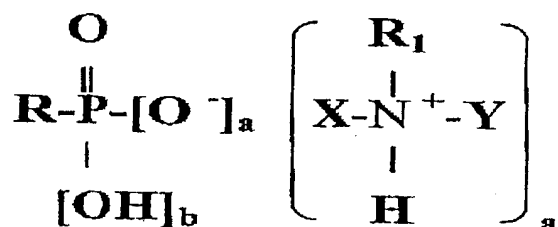
R_1 含有至少六个碳原子, 并选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基, 并且 R_1 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代, 以及

X 和 Y 各自独立地是氢或具有 1-20 个碳原子的部分, 选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基, 并且 X 和 Y 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代;

其中金属颜料微粒是铝、锌或铜锡合金微粒且金属颜料微粒的粒度是 1-500 微米; 其中加入的盐量是相对于金属颜料微粒重量的 0.5-30%。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 R_1 含有至少八个碳原子。
3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 a 为 1.0-2.0。
4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 b 为 0.0-1.0。
5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中加入纯盐。
6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中以溶液形式加入该盐, 该溶液含有该盐 and 与水混溶的溶剂。
7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中金属颜料微粒是铝。

8. 根据权利要求1所述的方法, 其中金属颜料微粒的粒度是5-100微米。
9. 根据权利要求1所述的方法, 其中金属颜料微粒呈片状粉末状。
10. 根据权利要求1所述的方法, 其中金属颜料微粒呈含有55-95重量%金属颜料微粒的膏状。
11. 根据权利要求10所述的方法, 其中该膏含有60-85重量%金属颜料微粒。
12. 根据权利要求1所述的方法, 其中金属颜料微粒呈含有1-40重量%金属颜料微粒的浆状。
13. 根据权利要求12所述的方法, 其中该浆含有10-30重量%金属颜料微粒。
14. 根据权利要求1所述的方法, 其中加入的盐量是相对于金属颜料微粒重量的1-15%。
15. 根据权利要求1所述的方法, 其中盐和金属颜料微粒在温度0-100℃下进行搅拌。
16. 根据权利要求1所述的方法, 该方法还包括过滤液体。
17. 一种生产涂料组合物的方法, 该方法包括往水性涂料组合物载体中加入金属颜料微粒和具有下式的盐:



式中 a 是 0.25-2.0,

b 是 0.0-1.75, 而 $a+b=2.0$,

R 选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基, 并含有至少六个碳原子, 并且 R 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代;

R_1 含有至少六个碳原子, 并选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基, 并且 R_1 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代, 以及

X和Y各自独立地是氢或具有1-20个碳原子的部分,它们选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基,并且X和Y未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代;

其中金属颜料微粒是铝、锌或铜锡合金微粒且金属颜料微粒的粒度是1-500微米;其中加入的盐量是相对于金属颜料微粒重量的0.5-30%。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中a为1.0-2.0。

19. 根据权利要求17所述的方法,其中b为0.0-1.0。

20. 根据权利要求17所述的方法,其中R₁含有至少八个碳原子。

21. 根据权利要求17所述的方法,其中首先加盐。

22. 根据权利要求17所述的方法,其中在加金属颜料微粒后再加盐。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中金属颜料微粒与任何涂料组合物组分中含有的水进行接触30分钟内加盐。

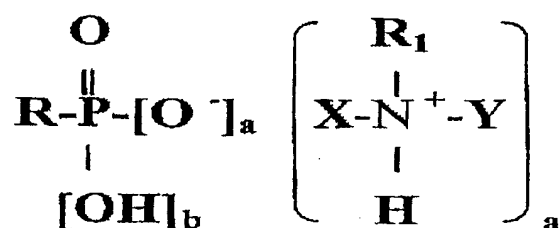
24. 根据权利要求17所述的方法,其中金属颜料微粒是铝。

25. 根据权利要求17所述的方法,其中金属颜料微粒的粒度是5-100微米。

26. 根据权利要求17所述的方法,其中金属颜料微粒呈球状或呈片状粉末状。

27. 根据权利要求17所述的方法,其中加入的盐量是相对于金属颜料微粒重量的1-15%。

28. 一种处理金属颜料微粒以便抑制它们与水反应的方法,该方法包括该微粒和具有下式的溶于润滑剂的盐进行研磨:



式中a是0.25-2.0,

b是0.0-1.75,而a+b=2.0,

R选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基,并含有至少六个碳原子,并且R未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝

基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代；

R_1 含有至少六个碳原子，并选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基，并且 R_1 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代，以及

X 和 Y 各自独立地是氢或具有 1-20 个碳原子的部分，它们选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基，并且 X 和 Y 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代；

其中金属颜料微粒是铝、锌或铜锡合金微粒且金属颜料微粒的粒度是 1-500 微米；其中加入的盐量是相对于金属颜料微粒重量的 0.5-30%。

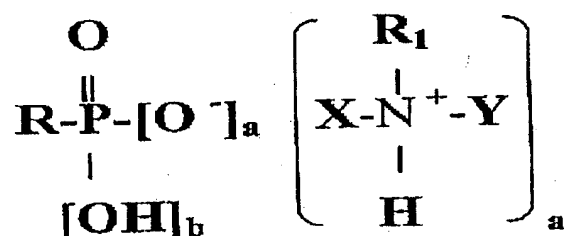
29. 根据权利要求 28 所述的方法，其中 a 为 1.0-2.0。

30. 根据权利要求 28 所述的方法，其中 b 为 0.0-1.0。

31. 根据权利要求 28 所述的方法，其中 R_1 含有至少八个碳原子。

32. 一种涂料组合物，该组合物含有：

为抑制金属颜料微粒与水反应而使用下式的盐处理过的金属颜料微粒：



式中 a 是 0.25-2.0，

b 是 0.0-1.75，而 $a+b=2.0$ ，

R 选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基，并含有至少六个碳原子，并且 R 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代；

R_1 含有至少六个碳原子，并选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基，并且 R_1 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝

基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代, 以及

X 和 Y 各自独立地是氢或具有 1-20 个碳原子的部分, 它们选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基, 并且 X 和 Y 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代; 以及

载体;

其中金属颜料微粒是铝、锌或铜锡合金微粒且金属颜料微粒的粒度是 1-500 微米; 其中加入的盐量是相对于金属颜料微粒重量的 0.5-30%。

33. 根据权利要求 32 所述的涂料组合物, 其中 a 为 1.0-2.0。

34. 根据权利要求 32 所述的涂料组合物, 其中 b 为 0.0-1.0。

35. 根据权利要求 32 所述的涂料组合物, 其中 R₁ 含有至少八个碳原子。

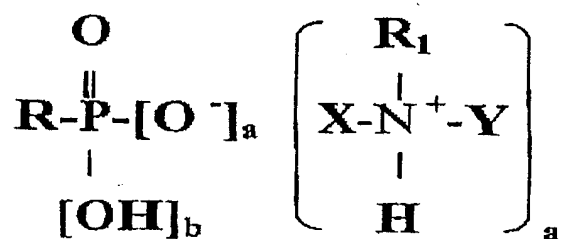
36. 根据权利要求 32 所述的涂料组合物, 其中金属颜料微粒是铝。

37. 根据权利要求 32 所述的涂料组合物, 其中金属颜料微粒的粒度是 5-100 微米。

38. 根据权利要求 32 所述的涂料组合物, 其中金属颜料微粒呈球状或呈片状粉末状。

39. 一种金属膏, 该膏含有:

a) 为抑制金属颜料微粒与水反应而使用具有下式的盐处理的金属颜料微粒:



式中 a 是 0.25-2.0,

b 是 0.0-1.75, 而 a + b = 2.0,

R 选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基, 并含有至少六个碳原子, 并且 R 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代;

R₁ 含有至少六个碳原子, 并选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基,

并且 R_1 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代, 以及

X 和 Y 各自独立地是氢或具有 1-20 个碳原子的部分, 它们选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基, 并且 X 和 Y 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代; 以及

b) 生成膏的液体;

其中金属颜料微粒是铝、锌或铜锡合金微粒且金属颜料微粒的粒度是 1-500 微米; 其中加入的盐量是相对于金属颜料微粒重量的 0.5-30%。

40. 根据权利要求 39 所述的金属膏, 其中 a 为 1.0-2.0。

41. 根据权利要求 39 所述的金属膏, 其中 b 为 0.0-1.0。

42. 根据权利要求 39 所述的金属膏, 其中 R_1 含有至少八个碳原子。

43. 根据权利要求 39 所述的金属膏, 其中金属颜料微粒是铝。

44. 根据权利要求 39 所述的金属膏, 其中金属颜料微粒的粒度是 5-100 微米。

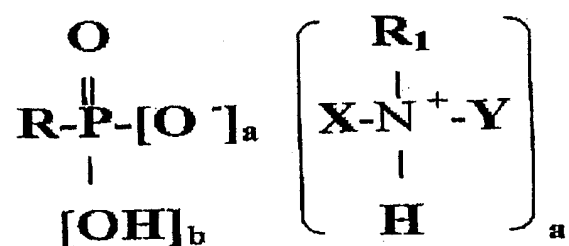
45. 根据权利要求 39 所述的金属膏, 其中金属颜料微粒呈球状或呈片状粉末状。

46. 一种生产涂料组合物的方法, 该方法包括根据权利要求 39 所述的金属膏与载体混合生成涂料组合物。

47. 用根据权利要求 32 所述涂料组合物涂装的汽车。

48. 一种用于生成含有金属颜料微粒的组合物的金属颜料微粒分散液, 该分散液含有:

a) 为抑制金属颜料微粒与水反应而使用具有下式的盐处理的金属颜料微粒:



式中 a 是 0.25-2.0,

b 是 0.0-1.75, 而 $a + b = 2.0$,

R 选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基, 并含有至少六个碳原子, 并且 R 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代;

R_1 含有至少六个碳原子, 并选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基, 并且 R_1 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代, 以及

X 和 Y 各自独立地是氢或具有 1-20 个碳原子的部分, 它们选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基, 并且 X 和 Y 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代; 以及

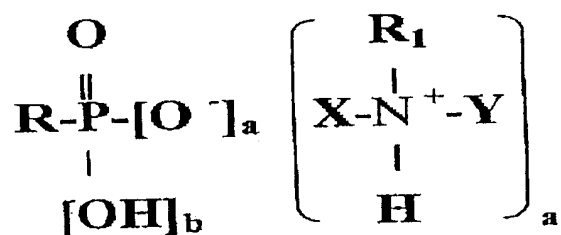
b) 金属颜料微粒的分散液载体, 该分散液载体在室温下是液体, 并与生成涂料组合物的漆料相容,

其中, 金属颜料微粒在分散液中能够保持其分散状态, 基本没有分离;

其中金属颜料微粒是铝、锌或铜锡合金微粒且金属颜料微粒的粒度是 1-500 微米; 其中加入的盐量是相对于金属颜料微粒重量的 0.5-30%。

49. 一种用于生成含有金属颜料微粒的涂料组合物的金属颜料微粒分散液的生产方法, 该方法包括:

使含有为抑制金属颜料微粒与水反应而使用具有下式的盐处理的金属颜料微粒的组合物与分散液载体混合, 该分散液载体在室温下是液体, 并与生成涂料组合物的漆料相容:



式中 a 是 0.25-2.0,

b 是 0.0-1.75, 而 $a + b = 2.0$,

R 选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基, 并含有至少六个碳原子, 并且 R 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝

基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代；

R_1 含有至少六个碳原子，并选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基，并且 R_1 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代，以及

X 和 Y 各自独立地是氢或具有 1-20 个碳原子的部分，它们选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基，并且 X 和 Y 未被取代或被至少一个选自羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基的官能团取代；

其中金属颜料微粒是铝、锌或铜锡合金微粒且金属颜料微粒的粒度是 1-500 微米；其中加入的盐量是相对于金属颜料微粒重量的 0.5-30%。

金属片状粉末的膦酸衍生物处理

本发明的技术领域

本发明涉及金属颜料微粒的处理。金属颜料微粒可以用于各种涂料组合物，其中包括汽车的日常养护，工业和屋顶漆体系，还可以用于油墨体系。

本发明的背景技术

曾研制许多方法处理金属片状粉末颜料，以便抑制它们与水的反应性，而使它们变得可用于水性涂料和油墨体系。金属颜料微粒很容易与水反应，产生氢气。这个反应因产生可燃氢气而不利于安全。另外，金属颜料微粒与水之间的反应，因它们转化成氧化形式，降低它们光亮的闪光效果而使金属颜料微粒的美学(光学)性能变差。

由于金属颜料微粒或金属颜料片状粉末的表面积与质量比极高，所以它们的反应性比块状金属产品高得多。同样地，一般使用低酸性的有机磷试剂，而不使用亚磷酸或磷酸处理这些微粒，抑制它们的与水的反应性。这些试剂典型地包括亚磷酸酯(亚磷酸有机酯)；磷酸酯(磷酸有机酯)；膦酸(其中有机部分通过C-P键直接与磷结合)，或这些材料的中和形式。这种处理方法可以是在加金属片状粉末颜料之前或加金属片状粉末颜料后立刻(本文称之“就地处理”)把有机磷试剂加到涂料或油墨体系中，或者可以让有机磷试剂与金属颜料分开化合，为涂料或油墨生产商提供处理的片状粉末膏(称之“预钝化处理”)。

亚磷酸酯、磷酸酯、膦酸及其各自独立地中和形式显示出具有抑制金属片状粉末颜料与水的反应性时，它们的应用有几个缺陷。例如，使用许多试剂处理的金属颜料微粒，在与含水介质接触时还会造成产生相当高水平的氢气，因此限制它们的实用性。用磷酸酯和亚磷酸酯处理的金属颜料微粒时，这尤其是正确的。另外，大量使用这些试剂处理在涂料中的金属颜料微粒时，它们对这种涂料的其它性能，例如涂料粘附表面的能力，可能有负面的影响。

许多膦酸和某些亚磷酸酯和磷酸酯在用作预钝化处理时，因非常接近铝片状粉末，彼此常常进行反应，以致损害该片状粉末。这样导致光亮性降低，损失遮盖力，还形成三维“晶种”微粒，这些微粒通过漆膜凸出出来。使用氨或

使用在涂料工业中通常使用的低分子量胺中和这些侵蚀性的材料，在某些情况下可防止这种品质降低，但在其它的情况下，就没有任何这种效果。即使在中和有效时，通常引起抑制反应进行得比较缓慢，因此，为了发挥出全部的处理好处，需要几星期，甚至数月的老化期。这种老化期在金属颜料膏的生产过程中是不合乎需要的，因为金属颜料膏需要储存在仓库中，定期检验，以保证准备发运到最后的用户。

本发明的简要说明

根据本发明，涂料和油墨组合物用的金属颜料微粒用一种试剂处理，该试剂本文也称之盐，是由有机膦酸与含有至少一个 C6 或更高的有机基团的胺反应得到的。这种试剂或盐为金属片状粉末在含水树脂体系中抗水的化学侵蚀提供高度合乎需要的保护，获得的优点超过以前使用的其它有机磷试剂。这种试剂在减少氢气产生方面比有机酸磷酸酯更有效，还不需要老化期，而使用中和的磷酸酯或亚磷酸酯需要老化期，这种试剂还不可能引起在预钝化处理使用膦酸时通常见到的金属片状粉末的品质降低。

含有金属颜料微粒的组合物与由有机膦酸同含有至少一个 C6 或更高有机基团的胺反应得到的盐进行接触，可以处理金属颜料微粒。根据本发明具体实施方案的涂料组合物包括处理的金属微粒和水性涂料组合物的合适载体。类似地，膏包括处理的金属微粒和液体，例如，但不限于溶剂油。在生产涂料组合物时，在往载体加金属微粒之前或之后可以加这种盐。

在本发明的另外具体实施方案中，金属颜料微粒分散液包括用有机膦酸与含有至少一个 C6 或更高有机基团的胺反应得到的盐处理的金属颜料微粒。为了生成这种分散液，处理的金属颜料微粒与合适的分散液载体混合，并且这些微粒能够以分散状态保持在分散液载体中而不分离。分散液载体在室温下可以是液体，还应该与生成涂料组合物的载体相容。

优选具体实施方案的描述

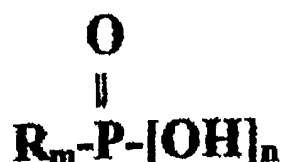
应该指出，在整个说明书中，使用的术语“包括”、“具有”和“含有”与“包含”在意义上都是相同的。术语“近似地”和“约”都系指与一定值的偏差为 45%。

根据本发明，金属颜料微粒用一种试剂处理，这种试剂在本文也称之盐，是由有机膦酸与含有至少一个 C6 或更高有机基团的胺反应得到的，以提高金属

微粒抗含水介质的化学侵蚀作用,例如水性涂料组合物的漆料或载体。这样的漆料或载体包括,但不限于下述丙烯酸乳液、水稀释性烷基树脂体系、水稀释性烷基/三聚氰胺交联体系、水性环氧体系、聚酯乳液和水稀释性聚酯/三聚氰胺涂料。结果,金属微粒变得适合在水性涂料和油墨体系中使用。用这种盐处理的金属颜料微粒,在与含水介质接触时产生氢气的水平显著降低,不需要老化期,与用其它有机磷化合物处理的金属颜料微粒相比其品质也没有降低。

在本发明中,可以使用铝、锌或铜锡合金微粒。优选地,这些微粒是铝微粒。颜料微粒一般为片状粉末状,尽管在某些情况下,可以使用球形或其它形状。金属颜料微粒的平均粒度一般是约1-500微米,优选地5-100微米。另外,本发明处理金属颜料微粒的方法可以应用于其它类型的微粒,其中包括,但不限于铁。此外,颜料微粒可以呈漂浮级或非漂浮级形式,这取决于特殊的应用。

有机膦酸是具下式的化合物:



式中: $m=1$ 或 2

$n=1$ 或 2 ,

以及 $m+n=3$

在大多数情况下, m 等于 1 , n 等于 2 , 即膦酸每个分子有两个酸基团。R 可以是任何有机部分, 烷基、烯基、炔基(直链、支链或环状的; 这应适用于全文)、芳基或烷芳基; 还可以含有一个或多个官能团, 其中包括, 但不限于羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸根合、卤代基等。优选地, R 含有至少六个碳原子, 因为这会增加处理的疏水性, 提供增加的水-金属反应的抑制作用。

与膦酸反应的胺是具下式的化合物:

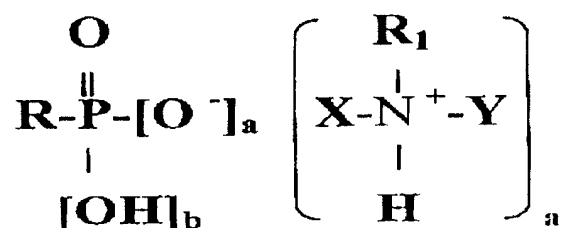


R_1 可以是含有至少六个碳原子的任何有机部分, 烷基、烯基、炔基(直链、支链或环状的; 这应适用于全文)、芳基或烷芳基; 还可以含有一个或多个官能团, 其中包括, 但不限于羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、磺基、磷酸根合、卤代基等。优选地, R_1 含有至少八个碳原子。X 和 Y 每个独自是氢或含有 1-20 个碳原子的任何有机部分, 烷基、烯基、炔基(直链、支链或环状的)、芳基或烷芳基; 还可以含有一个或多个官能团, 其中包括, 但不限于羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、磺基、磷酸根合、卤代基等。胺可以是伯胺、仲胺或叔胺。

可以让纯磷酸与纯胺, 或在水或有机溶剂的溶液中, 或任何组合进行磷酸与胺的反应, 其中胺与磷酸两者都是可溶的。

作为简单的酸-碱中和, 对反应温度或压力没有任何特别的要求, 也不需要催化。该反应中使用的胺量是每摩尔磷酸为 0.25-2.0 摩尔。优选地, 胺量是每摩尔磷酸为 1.0-2.0 摩尔。使用少一些胺可能还不影响充分中和酸基团, 这样可防止片状粉末的品质降低, 使用较多的胺可能也不会带来任何附加的好处。这些试剂一起搅拌, 其搅拌时间应足以完成反应。一般地, 这些试剂搅拌 5 分钟至 8 小时。

上述中和反应的反应产物(也称之为盐)可以用作膏还原法中金属片状粉末微粒的预钝化处理。反应产物通式如下:



式中 a 是 0.25-2.0, b 是 0.0-1.75, 而 $a+b=2.0$ 。优选地, a 是 1.0-2.0, b 是 0.0-1.0。R 和 R_1 选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基, 含有至少六个碳原子。优选地, R_1 含有至少八个碳原子。X 和 Y 各自独立地是氢或具有 1-20 个碳原子的部分, 它们选自烷基、烯基、炔基、芳基和烷芳基。选择性地, R、 R_1 、X 和 Y 各自独立地可以含有一个或多个下述官能团, 其中包括但不限于: 羟基、羰基、羧基、环氧基、醚、氨基、硝基、腈、硫代基、甲硅烷基、磺基、磷酸

根合、卤代基等。

该反应产物或盐可以用于处理含有金属颜料微粒的膏。这样的膏例如可以是约 55-95 重量% (优选地 60-85%) 在溶剂油或其它溶剂中的金属微粒。该膏装入混合器, 再往其中加盐。可以往膏加纯盐, 或盐的水溶液或有机溶液。也可以使用混合溶剂体系。

可以使用任何溶剂或溶剂体系, 在这种溶剂或溶剂体系中该反应产物是可溶的, 与目标涂料组合物也是相容的。例如, 溶剂或溶剂体系可以包括, 但不限于一种或多种下述类型化合物: 脂族化合物、芳族化合物、硝基烷、醇、酯、醛、酮、醚、乙二醇醚、乙二醇醚乙酸酯、碳酸酯和吡咯烷酮。优选地, 该溶剂与水混溶, 增加金属片状粉末膏与水性涂料载体或漆料的相容性。

加入盐或盐溶液的量应足以提供相对于金属微粒重量 0.5-30%, 优选地 1-15% 盐。加到膏的液体总量一般会得到最后非-挥发性含量约 50-80 重量% 混合物。该混合物在温度约 0-100℃ 下进行机械搅拌适当的时间, 典型地 5 分钟至 8 小时。混合条件应该足以保证反应产物与金属微粒的均匀分布, 不应该造成负面影响, 例如片的褶皱或破裂, 这些负面影响会使金属颜料微粒的性质变差, 特别是光学特性变差。

另外, 金属颜料微粒膏也可以与溶剂混合生成有约 1-40 重量%, 优选地 10-30 重量% 金属颜料微粒的浆体。盐或盐溶液加入的量应足以提供相对于金属微粒重量 0.5-30%, 优选地 1-15% 盐。搅拌混合物, 保证金属颜料微粒均匀分布, 而不会有害地影响金属微粒。在这个具体实施方案中, 在温度约 0-100℃ 下进行搅拌 5 分钟至 24 小时。通常地, 搅拌时间是 30 分钟至 2 小时。采用适当的设备, 例如但不限于过滤, 除去混合物中的液体, 得到合乎需要的膏。典型地, 这种膏的非挥发性含量约 50-80% 混合物重量。

可以运用研磨方法形成金属颜料微粒。典型地, 使用球磨。当反应产物适合于在已知研磨润滑体系中使用, 随着在球磨中生成金属颜料微粒, 用反应产物处理该微粒也是可能的。这种盐在研磨之前可以溶于研磨润滑剂中。换句话说, 在盐磨过程中盐可以加到润滑剂中。作为在研磨期间处理金属颜料微粒的结果, 随着微粒的产生, 金属微粒表面也随之被稳定。

金属微粒也可以在生产水性涂料组合物时就地进行处理。在这种方法中, 任何含水组分与金属颜料微粒进行接触之前或之后, 都可以往涂料组合物加这

种盐或盐溶液。这种盐或盐溶液的加入量可以足以提供相对于金属微粒重量约0.5-30%，优选地1-15%盐。如果金属颜料微粒与含水组分进行接触之后加入这种盐或盐溶液，则延迟加入反应产物不应该很长。一般地，颜料微粒与含水组分进行接触和加入反应产物的时间之间不应该超过30分钟，因为延迟很长会允许水化学侵蚀金属微粒。在生成涂料组合物时可以使用各种混合技术。在已知非-限制性实施例中，包含处理金属微粒的涂料组合物可以涂装到汽车外部。

另外，分散液载体与包含用该反应产物处理的金属颜料微粒的组合物混合可以生成分散液。分散液载体在室温下是液体，还应该与用于生成涂料组合物的金属颜料微粒的漆料或载体相容。分散液载体可以选自增塑剂、溶剂、树脂和油。金属颜料微粒应该能够以分散状态保持在分散液中而不分离。

在上述方法的任何一种方法中，必要时，可以使用附加材料，例如但不限于表面活性剂、分散剂、消泡剂和流变控制剂。此外，本发明的处理可以与其它已知的处理方法结合起来，提高金属颜料微粒抗含水介质化学侵蚀的能力，其中包括，但不限于下述化合物：已知抑制金属颜料微粒与水反应性的有机磷酸酯、亚磷酸酯、无机磷酸盐、磷硅酸盐、钼酸盐、铬酸盐、钒酸盐、杂多阴离子及其它化合物。

处理的金属颜料微粒和含有它们的膏可以用于直接代替在许多已知涂料和油墨体系中目前现有的产品。实例包括养护、一般工业、屋顶漆和汽车涂料体系。这些包括，但不限于下述的丙烯酸乳液、水稀释性醇酸树脂体系、水稀释性醇酸树脂/三聚氰胺交联体系、水性环氧体系、聚酯乳液和水稀释性聚酯/三聚氰胺涂料。

通过下述说明性的、非限制性的实施例进一步描述本发明。

实施例

实施例1

Tufflake®3645，由 Silberline Manufacturing Co. Inc. 公司得到的铝颜料膏，该颜料的平均粒度15.9微米，在325目筛上最多留下0.01重量%，将该颜料装入混合器中，加入辛基(C8)膦酸，加入量是2.71%铝金属重量。这些材料混合一小时。

对比实施例1

实施例1的 Tufflake®3645 膏装入混合器中。加入磷酸氢异辛酯(C8 磷酸

酯), 加入量是 3.39% 铝金属重量, 这些材料混合一小时。

实施例 2

Tufflake 4700, 由 Silberline Manufacturing Co. Inc. 公司得到的铝颜料膏, 该颜料的平均粒度 13.3 微米, 在 325 目筛上最多留下为 0.10 重量%, 将该颜料装入混合器中, 加入十八烷基 (C18) 膦酸, 加入量是 0.59% 铝金属重量。这些材料混合一小时。

实施例 3

实施例 2 的 Tufflake 4700 膏入混合器中。加入辛基 (C8) 膦酸, 加入量是 0.62% 铝金属重量, 这些材料混合一小时。

对比实施例 2

实施例 2 的 Tufflake 4700 膏入混合器中。加入磷酸氢异辛酯, 加入量是 1.00% 铝金属重量, 这些材料混合一小时。

实施例 4

Sparkle Silver 6246AR, 由 Silberline Manufacturing Co. Inc. 公司得到的铝颜料膏, 该颜料的平均粒度 12.0 微米, 在 325 目筛上最多留下 0.01 重量%, 将该颜料装入混合器中, 加入十八烷基 (C18) 膦酸, 加入量是 3.83% 铝金属重量 (相当于每 100 克铝为 2.23 毫摩尔 POH 酸基团), 这些材料混合一小时。

实施例 5

实施例 4 的 Sparkle Silver 6246AR 膏装入混合器中, 加入月桂基 (C12) 膦酸, 加入量是 2.55% 铝金属重量 (相当于每 100 克铝为 2.65 毫摩尔 POH 酸基团), 这些材料混合一小时。

对比实施例 3

实施例 4 的 Sparkle Silver 6246AR 膏装入混合器中, 加入丙基 (C3) 膦酸, 加入量是 0.64% 铝金属重量 (相当于每 100 克铝为 2.70 毫摩尔 POH 酸基团), 这些材料混合一小时。

上述每一个实施例的铝颜料膏加入水性聚氨酯涂料配方中, 铝微粒的重量等于 14.4% 树脂重量。每种颜料称取两份各 200 克, 放入瓶中。该瓶放入保持在温度 50℃ 的油浴中, 用倒置水封量管收集逸出气体一星期。

另外, 某些膏用一部分分散在溶剂油中, 并通过 325 目筛进行洗涤。留在筛上的材料进行称重, 再把留下的量计算成使用膏的重量百分数。这些数据汇

集于表 1。

表 1

	原料	抑制剂	量*	有机基团	逸出氢气毫升数	在 325 目筛上保留%
实施例 1	TF-3645	辛基膦酸	2.71	C8	9.00	1.10
对比实施例 1	TF-3645	磷酸氢异辛酯	3.39	C8	18.60	<0.01
实施例 2	TF-4700	十八烷基膦酸	0.59	C18	23.75	0.19
实施例 3	TF-4700	辛基膦酸	0.62	C8	7.00	0.13
对比实施例 2	TF-4700	磷酸氢异辛酯	1.00	C8	37.95	0.01
实施例 4	SS-6246AR	十八烷基膦酸	3.83 (2.23**)	C18	24.40	-
实施例 5	SS-6246AR	月桂基膦酸	2.55 (2.65**)	C12	9.55	-
对比实施例 3	SS-6246AR	丙基膦酸	0.64 (2.70**)	C3	146.00	-

* 以铝重量计的重量百分数

**每 100 克铝的毫摩尔 POH 酸基团

表 1 提供的试验数据证明了,降低在铝片状粉末与含水介质接触时逸出氢气量方面,膦酸比它们可比较的磷酸酯更有效。甚至使用更少量的膦酸,即使它们会引起铝片聚集,这仍然是正确的。此外,这些试验数据证明,在抑制金属颜料与水的再活化作用方面,具有长链有机基团的膦酸比具有短链有机基团的膦酸更有效。

实施例 6

使用 Monazoline 0(由 Mona Industries 生产的烷基咪唑啉环叔胺,其最长有机基团是 C18),按照 1.4 摩尔 Monazoline 0 与 1.0 摩尔辛基膦酸的比中和辛基膦酸。实施例 1 的 Tufflake®3645 膏装入混合器中。加入作为辛基膦酸和 Monazoline 0 之间反应产物结果生成的产品,加入的量是辛基膦酸量相当于 2.86%铝金属重量。这些材料然后混合一小时。

实施例 7

使用 Primene 81-R(由 Rohm&Haas 生产的 C12-C14 叔烷基伯胺混合物),

按照 1.0 摩尔 Primene 81-R 与 1.0 摩尔辛基膦酸的比中和辛基膦酸。由 Silberline Manufacturing Co. Inc., 公司获得的 Tufflake 4615 铝颜料膏装入混合器中, 该铝颜料平均粒度 12.7 微米, 在 325 目筛上最多保留 0.01 重量%。加入由辛基膦酸和 Primene 81-R 之间反应得到的产物, 加入的量是辛基膦酸量相当于 1.27% 铝金属重量。这些材料然后混合一小时。

实施例 8

使用 Primene 81-R, 按照 1.5 摩尔 Primene 81-R 与 1.0 摩尔辛基膦酸的比中和辛基膦酸。实施例 7 的 Tufflake 4615 铝颜料膏装入混合器中。加入由辛基膦酸和 Primene 81-R 之间反应得到的产物, 加入的量是辛基膦酸量相当于 1.56% 铝金属重量。这些材料然后混合一小时。

实施例 9

使用 Primene 81-R, 按照 2.0 摩尔 Primene 81-R 与 1.0 摩尔辛基膦酸的比中和辛基膦酸。实施例 7 的 Tufflake 4615 铝颜料膏装入混合器中。加入由辛基膦酸和 Primene 81-R 之间反应得到的产物, 加入的量是辛基膦酸量相当于 1.44% 铝金属重量。这些材料然后混合一小时。

实施例 10

使用 Primene JM-T (由 Rohm & Haas 生产的 C16-C22 叔烷基伯胺混合物), 按照 1.0 摩尔 Primene JM-T 与 1.0 摩尔辛基膦酸的比中和辛基膦酸。由实施例 7 的 Tufflake 4615 铝颜料膏装入混合器中。加入由辛基膦酸和 Primene JM-T 之间反应得到的产物, 加入的量是辛基膦酸量相当于 1.57% 铝金属重量。这些材料然后混合一小时。

实施例 11

使用 Primene JM-T, 按照 2.0 摩尔 Primene JM-T 与 1.0 摩尔辛基膦酸的比中和辛基膦酸。实施例 10 的 Tufflake 4615 铝颜料膏装入混合器中。加入由辛基膦酸和 Primene JM-T 之间反应得到的产物, 加入的量是辛基膦酸量相当于 1.57% 铝金属重量。这些材料然后混合一小时。

对比实施例 4

使用二乙胺 (最长链有机基团是 C2 的仲胺), 按照 2.0 摩尔二乙胺与 1.0 摩尔辛基膦酸的比中和辛基膦酸。实施例 7 的 Tufflake 4615 铝颜料膏装入混合器中。加入由辛基膦酸和二乙胺之间反应得到的产物, 加入的量是辛基膦酸

量相当于 1.20% 铝金属重量。这些材料然后混合一小时。

对比实施例 5

使用二甲基乙醇胺(最长链有机基团是 C2 的叔胺), 按照 2.0 摩尔二乙胺与 1.0 摩尔辛基膦酸的比中和辛基膦酸。实施例 7 的 Tufflake®4615 铝颜料膏装入混合器中。加入由辛基膦酸和二甲基乙醇胺之间反应得到的产物, 加入的量是辛基膦酸量相当于 1.40% 铝金属重量。这些材料然后混合一小时。

对比实施例 6

使用三丁胺(最长链有机基团是 C4 的叔胺), 按照 2.0 摩尔三丁胺与 1.0 摩尔辛基膦酸的比中和辛基膦酸。实施例 7 的 Tufflake®4615 铝颜料膏装入混合器中。加入由辛基膦酸和三丁胺之间反应得到的产物, 加入的量是辛基膦酸量相当于 1.56% 铝金属重量。这些材料然后混合一小时。

对比实施例 7

实施例 7 的 Tufflake®4615 铝颜料膏装入混合器中。加入磷酸氢异辛酯, 加入的量是 1.70% 铝金属重量。这些材料然后混合一小时。

5 克上述每个实施例的铝颜料膏分散在溶剂油中, 并通过 325 目筛进行洗涤。留在筛上的材料进行称重, 再把留下的量计算成使用膏的重量百分数。某些铝颜料在一年后以同样方式进行了再试验。另外, 如前面所描述的, 某些膏用一部分加到有专利权的水性聚氨酯涂料配方中, 试验了气体逸出情况。这些数据汇集于表 2。

表2 中和辛基膦酸产物的比较

	原料	胺	最长的胺有 机基团	胺: 酸比	325 目筛上保留%		逸出氢气毫 升数
					开始	1 年	
实施例 1	TF-3645	无	无	N/A	1.10	-	9.00
实施例 6	TF-3645	Monazoline 0	C18	1.4:1.0	<0.01	-	10.20
实施例 7	TF-4615	Primene 81-R	C12-14	1.0:1.0	<0.01	<0.01	-
实施例 8	TF-4615	Primene 81-R	C12-14	1.5:1.0	<0.01	<0.01	18.90
实施例 9	TF-4615	Primene 81-R	C12-14	2.0:1.0	<0.01	<0.01	14.95
实施例 10	TF-4615	Primene JM-T	C16-22	1.0:1.0	<0.01	0.01	16.05
实施例 11	TF-4615	Primene JM-T	C16-22	2.0:1.0	<0.01	<0.01	14.05
对比实施例 4	TF-4615	二乙胺	C2	2.0:1.0	1.95	-	-
对比实施例 5	TF-4615	二甲基乙醇胺	C2	2.0:1.0	2.30	-	-
对比实施例 6	TF-4615	三丁胺	C4	2.0:1.0	2.94	-	-
对比实施例 7*	TF-4615	无	无	N/A	<0.01	0.13	34.00

*-这个实施例有磷酸氢异辛酯，而不是辛基膦酸

如由表 2 提供的试验数据证明的，使用含有长链有机组分的胺中和的膦酸，比使用含有短链有机组分的胺中和的膦酸，更不太可能引起铝片聚集。另外，与有机磷酸酯比较时，在金属颜料微粒与含水介质接触时降低逸出的气体量方面，中和膦酸不会损害其效率。

上面说明书、实施例和数据提供完整说明生产与使用本发明的组合物。由于可以实施本发明许多具体实施方案而不超出本发明的精神和范围，本发明仍在后面所附的权利要求书中。