



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101282804 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 21

(21) 申请号 200580051798. 1

(22) 申请日 2005. 08. 12

(85) PCT申请进入国家阶段日
2008. 04. 08

(86) PCT申请的申请数据
PCT/GB2005/003168 2005. 08. 12

(87) PCT申请的公布数据
W02007/020364 EN 2007. 02. 22

(73) 专利权人 唐维科(1198) 公司
地址 英国爱丁堡

(72) 发明人 伊恩·罗伯特·惠勒

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理
有限公司 11205

代理人 臧建明

(51) Int. Cl.
B22F 9/08 (2006. 01)
B22F 9/04 (2006. 01)
B22F 1/00 (2006. 01)
C09C 1/62 (2006. 01)

(56) 对比文件
US 4063942 A, 1977. 12. 20, 说明书第 6 栏第
41 行到第 45 行.

JP 昭 60-155607 A, 1985. 08. 15, 说明书第 1
页左栏最后 1 行到第 3 页左栏第 1 段.

JP 昭 60-155607 A, 1985. 08. 15, 说明书第 1
页左栏最后 1 行到第 3 页左栏第 1 段.

US 5332198 A, 1994. 07. 26, 全文.

EP 1142962 A1, 2001. 10. 10, 全文.

US 4115107 A, 1978. 09. 19, 全文.

US 4318747 A, 1982. 03. 09, 全文.

US 4172720 A, 1979. 12. 30, 全文.

GB 519624 A, 1940. 04. 02, 全文.

DE 2007717 A1, 1971. 09. 09, 全文.

审查员 庄丽丽

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称
制备金属薄片的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种用于制备具有均一尺寸分布的薄片以应用于颜料的喷射方法, 包括如下步骤: 从一喷射头部喷出熔融金属和在一固态收集基质上收集金属液滴或者在一收集基质之中或之上收集金属液滴。

1. 一种喷射方法包括如下步骤：从一喷射头部喷出熔融金属，其中，熔融金属为液滴形式，且从喷嘴入口诱导液滴在出口可靠地且均匀地分开，和

(a) 在一收集基质上收集金属液滴，其中收集基质包括一金属液滴不会永远吸附其上的材料，且该材料足够坚实以导致金属液滴至少有某种程度变形；或者

(b) 在一收集基质之中或之上收集金属液滴，且随后碾磨收集的金属液滴。

2. 一种制备扁平的金属微粒的方法，该方法包括如下步骤：从一喷射头部喷出熔融金属，其中，熔融金属为液滴形式，且从喷嘴入口诱导液滴在出口可靠地且均匀地分开，和

(a) 在一收集基质上以金属薄片的形式收集金属液滴，其中该收集基质包括一金属液滴不会永远吸附其上的材料，且该材料足够坚实以导致金属液滴至少有某种程度变形；或者

(b) 在一收集基质之中或之上以金属微粒的形式收集金属液滴，且随后处理所述金属微粒以提供扁平的金属微粒。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中流程 (b) 包括在一收集基质之中或之上以金属微粒的形式收集金属液滴；且随后碾磨所述金属微粒以提供金属薄片。

4. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述金属是从铝、锌、铜、锡、镍、银、金、铁和它们的合金中选择。

5. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述熔融金属是垂直向下喷出的。

6. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述喷射头部和收集基质是在一处于惰性环境下或至少半真空下的腔室中。

7. 根据权利要求 2 所述的方法，其中在流程 (a) 中所述喷射头部和收集基质间的距离小于 0.25 米。

8. 根据权利要求 7 所述的方法，其中在流程 (a) 中所述喷射头部和收集基质间的距离是从 0.001 到 0.01 米。

9. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述材料具有一低摩擦系数。

10. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述材料是聚四氟乙烯、硅、抛光的玻璃或抛光的陶瓷。

11. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述材料是一连续带或是在一连续带上。

12. 根据权利要求 2 所述的方法，其中流程 (a) 进一步包括如下步骤：通过机械方式和/或通过用一回收液体冲洗来从所述材料中释放所述金属薄片。

13. 根据权利要求 2 所述的方法，其中在流程 (b) 中所述喷射头部和收集基质间的距离至少为 0.25 米。

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其中在流程 (b) 中所述喷射头部和收集基质间的距离是从 1 到 10 米。

15. 根据权利要求 2 所述的方法，其中在流程 (b) 中的所述收集基质是一液体。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述收集基质是石油溶剂油、沸点大于 150°C 的矿物油或沸点大于 150°C 的丙二醇醚。

17. 根据权利要求 15 所述的方法，其中进一步包括：将所述金属微粒从所述液体收集基质中移除。

18. 根据权利要求 15 所述的方法，其中流程 (b) 包括如下步骤：在碾磨之前浓缩所述

金属微粒。

19. 根据权利要求 2 所述的方法,其中在流程 (b) 中的收集基质是一固体。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中包括:引导两个或更多的液滴到所述收集基质上,以致于第二个和后来的液滴部分地撞击在前面的液滴上且 与之熔合。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中包括:将金属微粒形成为杆或条的形式。

22. 一种金属颜料,包括采用权利要求 1-21 中任一权利要求所述的方法能获得的金属薄片。

23. 一种表面涂层,包括权利要求 22 所限定的金属颜料。

24. 一种导电涂层,包括金属杆或条,其中杆或条是由权利要求 21 限定的方法能够获得。

25. 一种金属颜料,包括金属薄片,其中值粒径为 100 微米或以下,并且其粒度分布使得至少占 90% 体积的金属薄片的颗粒直径在中值粒径 $\pm 25\%$ 的范围内。

26. 根据权利要求 25 所述的金属颜料,包括中值粒径为 50 微米或以下的金属薄片。

27. 根据权利要求 25 所述的金属颜料,包括中值粒径为 30 微米或以下的金属薄片。

28. 根据权利要求 25 所述的金属颜料,包括具有粒度分布使得至少占 95% 体积的金属薄片的颗粒直径在中值粒径 $\pm 25\%$ 的范围内的金属薄片。

29. 根据权利要求 25 所述的金属颜料,包括具有粒度分布使得至少占 95% 体积的金属薄片的颗粒直径在中值粒径 $\pm 3\%$ 的范围内的金属薄片。

30. 一种表面涂层,包括权利要求 25-29 中任一权利要求所限定的金属颜料。

31. 一种根据权利要求 1-20 中任一权利要求所述的方法,该方法还包括制备金属颗粒产品成为权利要求 25-29 中任一权利要求限定的金属颜料。

32. 一种生产金属薄片的装置,该装置包括:

(i) 一喷射头部,其包括至少一个喷嘴;和

(ii) 一收集基质,被设置成收集从所述喷射头部中喷出的熔融金属液滴;

其特征在于该收集基质是一金属液滴不会永远吸附其上的材料,且该材料足够坚实以导致金属液滴至少有某种程度变形。

33. 根据权利要求 32 所述的装置,其中所述喷射头部和所述材料是在一处于惰性环境下或至少半真空下的腔室中。

34. 根据权利要求 32 所述的装置,其中所述材料是聚四氟乙烯、硅、抛光的玻璃或抛光的陶瓷。

35. 根据权利要求 32 所述的装置,其中所述材料是一连续带或是在一连续带上。

36. 根据权利要求 32 所述的装置,其中所述喷射头部和收集基质间的距离小于 0.25 米。

37. 根据权利要求 36 所述的装置,其中喷射头部和收集基质间的距离是从 0.001 到 0.01 米。

制备金属薄片的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种喷射方法。本发明进一步涉及扁平的金属微粒，尤其是作为功能性填料和颜料时，本发明还涉及它们的制备和使用方法。

背景技术

[0002] 术语雾化金属粉末是用在工业中以指有些球形的微粒。从而他们区别于扁平的金属微粒，尤其是区别于金属颜料工业的那些扁平的金属微粒，它们通常被称为薄片。

[0003] 在金属薄片，铝和金青铜（铜和锌的合金）被最广泛地制造，但是铜、金、铁、镍、银、不锈钢、锡和锌薄片都是商业上可利用的。铝和金青铜颜料的应用主要是分别为油漆、油墨、粉末涂层和塑料着银或金色。它们和铜、金、铁、镍、银、不锈钢、锡和锌金属薄片也可能有功能性特性，如导电性、热和光反射、防潮或阻燃性。

[0004] 从常规雾化金属粉末中制备金属薄片颜料在专利文献中被很好证明。该颜料可以在完全没有溶剂时通过干法球磨方法被制备出来，但是这在应用于反应性的金属，如在用于铝的情况下是有危害的，因为干燥薄片产品有污染和 / 或爆炸特性。对于这类金属，干法碾磨已大量地被湿球碾磨方法取代，在湿球碾磨方法中金属粉末与有机液体，如矿物油精和少量的润滑剂，一起被碾磨。在球磨中研磨剂的串连作用导致大体上球形的金属粉末得以变平为薄片，该薄片具有从约 15 : 1 到约 150 : 1 左右，甚至高达 250 : 1 且更大的纵横比（最大尺寸与最小尺寸的比值）。该润滑剂的功能是要防止在研磨剂的影响下可能发生在相邻薄片间的冷焊。

[0005] 旧的制备方法制造带有角边缘和不平坦表面的薄片，在工艺中被称为“玉米片”。一更近期的与铝有关的发展是所谓的“银元”薄片。这些通过更圆滑的边缘、更光滑、更平坦的表面和通常更窄的粒度分布而被区分出来。因此，它们具有比玉米片更明亮的、更白的和更合意的外观。

[0006] 不论碾磨的方法，最常见的起始材料是雾化金属粉末。雾化金属粉末是通过熔化大块金属，然后利用高度压缩气体不断地迫使它通过一喷嘴来制备的。在这种方式中，大块金属被转化为大量细粉末微粒，它们的形状、中值粒径和粒度分布取决于如金属类型、雾化温度、压缩气体的类型和压力这样的因素。雾化方法已经被熟知很多年。举例来说，在美国专利 1306060 中描述有一早期装置。使用的气体的性质极大地影响衍生粉末的几何形状和表面抛光。因此空气雾化导致粉末具有不规则的形状和表面，而惰性气体，如氩或氮，能提供具有平滑表面的大体上球形的粉末。

[0007] 这种雾化方法具有两个共同的特征。第一，它在技术上难以生产出高产量的中值粒径小于约 10 微米的金属粉末。这种细粉末特别地被粉末冶金、火箭推进物和高遮盖力（不透明）的金属薄片颜料的制备所追求。在实践中，这种细微粒尺寸百分比可能占雾化材料的比例不多于 20%，通过筛分或离心分级从粗糙的粉末中分离出来。在一些反应性的金属的情况下，如铝，该操作必须在一惰性环境中被进行，以避免爆炸的可能性。

[0008] 传统雾化方法展现的第二个特征是具有宽粒度分布的粉末的产生。一典型的分布

显示在表 1 中,其说明一商业上可利用的、具有 39.63 微米的中值粒径 (D_{50})、14.41 微米的 D_{10} 和 80.78 微米的 D_{90} 的铝粉末。因此跨度是 1.67,该跨度被定义为 D_{90} 减去 D_{10} 再被 D_{50} 除,典型地表现了这个广泛的粒度分布的特点。

[0009] 细粉末制备和宽粒度分布的两大局限性在雾化粉末制备成的金属薄片的特征上具有一必然的限制作用。

[0010] 狭窄的粒度分布是一非常令人想要的金属薄片颜料特性。过细的薄片,如那些直径高达约 2 微米的薄片,增加了不透明性或遮盖力,但是那些过细的薄片大体上不如较大的薄片明亮。较粗糙的薄片,例如那些薄片直径超过 30 微米的,可能在现代涂层中展现不合意的光泽度,其中平滑的视觉效果是渴望获得的。大薄片大体上已减少了不透明性,且也引起了应用中的问题。例如,当使用于油墨中时,它们可能阻塞凹版印刷机中的细小空间。

[0011] 为了获得窄的粒度分布,惯例是使碾磨的产品经过颗粒偏析过程,如经过干法或湿法筛选,以从过大的和 / 或过小的薄片分离出需要的颗粒尺寸范围。这样可以获得更明亮、更平滑和更合意的金属外观。这种颗粒偏析过程增加了所需产品的成本,因为除去材料可能没有或者被限制了商业用途。在实践中,过大尺寸的材料时常被返回到碾磨装置中,以被进一步磨碎成合意的颗粒尺寸范围。

[0012] US 5266098 描述了一制造均一尺寸金属液滴的方法。该方法使用了一能够容纳熔融金属的容器,该容器具有至少一个孔口,该金属能从该孔口喷射出来,伴随着一振动机制和压力一起迫使该熔融金属通过该孔口,并使用一装置在所形成的液滴上提供一电荷。被冷却的液滴具有均一尺寸,仅在偏离平均值大约 $\pm 25\%$ 内变化。

[0013] 例如在美国专利 5810988 中所描述的,制备窄粒度分布的细金属粉末的装置。该专利描述了一喷射装置,以制备和收集均一尺寸的金属液滴,该装置包括一液滴产生器,被布设于以普遍向上的方向发射出熔融金属液滴,以使射出的液滴行驶过一抛物线路径,在此期间它们被冷却且没有变形,以形成大体上球形的固态金属液滴。该发明进一步提供了一喷射控制系统,以通过连续式或按需式 (DOD) 的方法,机电化地生成一熔融液滴流。关于该固态金属液滴设想的应用包括印刷电路板钎焊、微电路和图形的沉积、面具制作、电路板修理和微波电路元件制造。

[0014] 在美国专利申请 2003/186485A1 中描述了一喷射装置,该喷射装置由一具有多个喷出口的头部组成,每个喷出口与一气体喷出导管连接,该气体喷出导管与一腔室相连,在该腔室中氢气可通过一化学反应即时产生。该气体提供压力以从喷出口喷射出熔融金属。该发明针对于半导体硬模上焊点的制备。

[0015] 需要具有低中值粒径和窄粒度分布的金属粉末。通过在金属薄片颜料的制备中使用该粉末,一大体上单分散的金属薄片颜料产品可以获得大体上 100% 的收益,即没有必要除去过大和 / 或过小的薄片以再碾磨或再回收。该方法的经济状态和该产品的色彩吸引力是相当可观的。

[0016] 如上所述,在金属薄片的制备中最常见的起始材料是雾化金属粉末。雾化金属粉末是通过熔化大块金属,然后利用压缩气体迫使它通过一喷嘴来制备的。这样,大块金属被转化为粉末,仅仅在球磨机中进一步机械地加工以形成薄片。因此需要有一方法能将大块金属直接转化为薄片。

发明内容

[0017] 方法

[0018] 在一广泛的方面,本发明提供了一喷射方法,该喷射方法包括如下步骤:从一喷射头部喷射熔融金属,以及,(a) 在一收集基质上收集金属液滴,其中该收集基质包括一固态释放层,或者 (b) 在一收集基质之中或之上收集金属液滴,随后碾磨收集的金属液滴。

[0019] 术语“释放层”是指金属液滴不会永远吸附其上的材料。这允许金属液滴脱离释放层,例如通过机械方式或通过用适当的回收液体冲洗释放层。术语“固态释放层”是指一足够坚实以导致金属液滴至少有某种程度变形的释放层。

[0020] 在一个更广泛的方面,本发明提供了制备扁平的金属微粒的方法,该方法包括如下步骤:从一喷射头部喷射熔融金属,以及,(a) 在一收集基质上以金属薄片的形式收集金属液滴,其中该收集基质包括一固态释放层,或者 (b) 在一收集基质之中或之上以金属微粒的形式收集金属液滴,随后处理该金属微粒以提供扁平的金属微粒的步骤。

[0021] 术语“扁平的金属微粒”涉及不是球形的金属颗粒,即该金属颗粒具有至少为 1.1 : 1 的纵横比,其中该纵横比被定义为最大尺寸与最小尺寸的比值。在某一优选的方面,该扁平的金属微粒具有至少为 1.5 : 1 的纵横比。金属薄片是扁平的金属微粒的一特别优选的类型。

[0022] 在此处被使用的术语“金属薄片”涉及具有至少为 5 : 1 纵横比的金属颗粒。根据本发明的一优选的方面,该金属薄片是大体上圆柱形的且纵横比是直径与高度的比值。

[0023] 在本发明的流程 (b) 中,金属微粒可能被 US5593773 中描述的一些方法处理,以形成扁平的金属微粒。这些方法包括以较低的球碰撞能量进行球磨研磨,例如用以低装球量进行低速球磨研磨,或通过适合常规薄片成形的球磨研磨机制中增加磨粉机底部的粘性。在这个实施例中,该扁平的金属微粒能被视为轻微扭曲的,或多面的球体,该球体具有一较大的表面积,因此反射率大于制备的未处理的金属球体。US5593773 在此处被纳入参考书目。

[0024] 在一优选的实施例中,在本发明的流程 (b) 中,金属微粒被碾磨以提供金属薄片。

[0025] 因此在一个方面,本发明也提供了一制备金属薄片的方法,该方法包括如下步骤:从一喷射头部喷射熔融金属,以及,(a) 在一收集基质上以金属薄片的形式收集金属液滴,其中该收集基质包括一固态释放层,或者 (b) 在一收集基质之中或之上以金属微粒的形式收集金属液滴,随后碾磨该金属微粒以提供金属薄片。

[0026] 在某一方面,本发明提供了一直接从大块金属中制备金属薄片的方法,从而避免了跟随有球磨研磨的雾化粉末制备的昂贵传统步骤。

[0027] 在另一方面,本发明提供了一从比常规雾化技术能获得的窄粒度分布 更窄的大体上球形的金属微粒中,制备窄粒度分布的金属薄片的方法。

[0028] 假如存在良好的热控制,金属可以在任何坩锅或认可的容器中达到熔化的目的。

[0029] 更优选地,熔融金属从一容器中被供应给喷射头部。从坩锅或容器到包括喷嘴板和喷嘴的该喷射头部的一短路径是令人想要的。这是为了避免在进入喷嘴之前物质的过度冷却,该过度冷却可导致将喷嘴阻塞。

[0030] 假如足够小的液滴能被均匀地高速地产生,且结构材料能够经受使用中的金属的

熔化温度,那么该喷射头部喷射熔融金属的机制不是至关重要的。在本方法的一优选方面,熔融金属被垂直向下地喷射。

[0031] 连续喷墨 (Continuous Ink Jet, 简称 CIJ) 和按需喷墨 (Drop-On-Demand, 简称 DOD) 类型的喷射头部是特别适合于本发明的方法的,如果后者的压电控制被保持良好的绝缘且远低于熔融金属的温度。那些以压电控制喷嘴元件而运行的喷射头部,通常适合于在居里点以下熔化的金属和合金。高于居里温度,该压电机制就不起作用了。对于最普通的压电材料之一,钛酸铅锆,其居里温度大约是 350℃。

[0032] 一有效的控制机制对于均匀液滴的制备是必不可少的。可以通过许多机制实现从喷嘴入口诱导液滴在出口可靠地且均匀地分开。这些机制包括,但不限于,脉冲射频加热、脉冲激光加热、声驻波和金属自身基于它的固有电阻的电感应加热。并非所有的技术都适用于所有的金属,但是最适宜的机制通过实验可能很容易被确定。

[0033] 喷嘴板和它的喷嘴的设计在控制液滴的性质和均匀性中是一个更重要的参数。在实践中,一喷嘴板将容纳大量喷嘴,可能是几百个。这样,少量喷嘴的阻塞不严重地损害整体的执行。需要大量喷嘴以便在合理的时间内制备获得贸易用量。

[0034] 喷嘴的孔口可能具有一圆形截面,或者可能是其它几何形状。直径范围可以从 2 微米到 100 微米或以上,取决于所需金属薄片的大小。已发现 小直径的硅片是用于喷嘴板的有效材料,如果较好地维护,该材料具有良好的耐化学药品性且持久耐用。激光钻孔的晶体红宝石也已被成功地使用。喷嘴尺寸和液滴大小的关系取决于许多操作参数,但是通常发现液滴直径范围高达最小喷嘴尺寸的 3 倍。

[0035] 在熔融金属进入喷嘴之前的过滤器也是有用的。熔融金属的过滤被推荐以防止可能发生的喷嘴阻塞,例如,如果在熔融金属中存在杂质,如氧化物或熔渣。

[0036] 过滤可以通过熔融金属惯常使用的任何过滤器实现。然而过滤器的孔径希望是名义上的喷嘴直径一半的最大值。在实践中,可以满意的发现,安装一系列连续细度的过滤器,据此,具有名义上的喷嘴直径一半的最大值的该过滤器是在熔融金属到达喷嘴之前最后遇到的。降至 5 微米孔径的陶瓷过滤器已被有利地使用。

[0037] 金属更适宜选自铝、锌、铜、锡、镍、银、金、铁和它们的合金,如金青铜,铜和锌的合金,含有铝、镓和 / 或铟的锡合金,或者不锈钢,主要由铁组成的合金。更优选地,金属是选自铝、锌、铜、锡、镍、银和它们的合金,如金青铜。在某一方面,铝、铜、锡、银和它们的合金是特别优选的。在另一方面,铝、锡和金青铜是特别优选的。在更深入的一方面,铝和金青铜是特别优选的。

[0038] 为了防止更多反应性的金属的氧化和熔渣氧化物的形成可能性,也为了减少爆炸,本发明的方法可在惰性气体环境下有利地执行。

[0039] 根据本发明的某一方面,喷射头部和收集基质是在一处于惰性环境下或至少半真空下的腔室。惰性环境优选地由惰性气体提供,如氮气。惰性气体或至少半真空的使用是有利的,因为它限制或避免了熔融金属、金属薄片和 / 或金属微粒的氧化。在一替换的实施例中,该腔室可以被填充空气。

[0040] 在一优选的方面,在腔室中的气体是冷却的。在另一优选的方面,该气体是被垂直向上引导的。这些优选的方面可以有利地被用于限制所需腔室的高度。

[0041] 应用于含有熔融金属的坩锅的提升压力,和 / 或应用于该装置的喷嘴排放侧的真

空空间对从喷嘴的可靠喷射也有帮助。

具体实施方式

[0042] 流程 (a)

[0043] 根据第一实施例,本发明提供了一种制备金属薄片的方法,该方法包括的如下步骤:从一喷射头部喷射熔融金属和在一收集基质上以金属薄片的形式收集金属液滴,其中该收集基质包括一固态释放层。

[0044] 该实施例可有利地用于直接从大块金属中制备金属薄片,而不需要转化大块金属为粉末,然后该粉末还需要进一步机械加工以形成薄片。

[0045] 金属薄片通常具有一大体上圆形的表面,但依据预计的应用可以是不同的形状。例如,金属薄片可以具有一大体上三角形、正方形、矩形或星形的表面或者可以是类杆状或类纤维状。

[0046] 圆形形状可以从单一的液滴中获得,然而其他形状的获得是通过引导两个或更多的液滴到收集基质上,以致于第二个和后来的液滴部分地撞击在前面的液滴上且与之熔合。金属薄片厚度和表面特性可以通过调整熔融金属和收集基质材料之间的接触角度和表面张力的关系而控制。对于给定的金属和收集基质的组合,最佳操作条件可以通过常规实验来确定。

[0047] 当金属液滴离开喷射头部并撞击在收集基质上时快速冷却发生。根据本发明的流程 (a),选择喷射头部和收集基质间的距离以致于金属液滴当与基质撞击以形成金属薄片时仍保持充分地流动。为了选择合适的距离需要考虑各种因素。这些因素包括金属的性质,与它的熔点相关的熔融金属温度、液滴大小,收集基质温度和在喷射头部的区域中环境温度。

[0048] 较佳地,在流程 (a) 中喷射头部和收集基质间的距离小于 0.30 米,如小于 0.25 米或小于 0.20 米。更优选地,在流程 (a) 中喷射头部和收集基质间的距离是从 0.001 到 0.01 米。

[0049] 因此,更优选地,该第一实施例提供了一制备金属薄片的方法,该方法包括的如下步骤:从一喷射头部喷射熔融金属和在一收集基质上以金属薄片的形式收集金属液滴,其中该收集基质包括一固态释放层,且其中喷射头部和收集基质间的距离小于 0.25 米。

[0050] 在一方面,固态释放层具有一低摩擦系数。这个特性是有利的,因为它允许金属薄片易于从固态释放层中移除。具有低摩擦系数的固态释放层包括聚四氟乙烯 (PTFE) 和硅。作为替换的固态释放层包括抛光玻璃或抛光陶瓷。

[0051] 固态释放层应该由能够经受金属液滴在瞬间接触时的温度的材料制成。喷射头部喷嘴和固态释放层间的距离将影响金属液滴在瞬间接触时的温度,因此影响特殊固态释放层的适宜性。聚四氟乙烯的热局限性将会典型地限制它对低熔点金属和合金的适宜性。

[0052] 释放层的一个例子是一有机或无机层,被涂在一基质上的溶剂溶解或溶剂分散的材料,通常作为一溶剂溶液。该溶剂随后,例如通过蒸发从那里移除。被沉积在如此一释放层上的金属薄片,随后可以通过在相同的或另一溶剂中再溶解或再分散释放层来从那里移除。该释放层的热局限性可以限制它们对低熔点的金属和合金的适宜性。

[0053] 在一优选的方面,固态释放层是一连续带或是在一连续带上。例如固态释放层可

以通过划分为条状而被容纳于一连续带上。优选地,保持固态释放层的运动,以控制金属薄片的空间排列,且在这方面,一连续带是特别有利的。连续带也使金属薄片从喷射头部喷嘴的下游的固态释放层中被释放出来。当金属液滴在从固态释放层中释放出来之前被碾磨时,一连续带也是有利的,因为金属液滴可以在喷射头部喷嘴的下游被碾磨,但此时其仍然在带上,被凝固且然后从更为下游的固态释放层中被释放出来。一连续带使本发明的方法以一连续的方式被实施,作为结果,其具有生产时间和成本方面的效益。

[0054] 在一优选方面,当熔融金属液滴被垂直向下地喷出时,固态释放层水平地移动。更优选地,固态释放层以 0.1 到 3.0 米/秒 (metres/sec) 的速率移动,如至少 1.0 米/sec,或至少 1.5 米/sec。在一优选的方面,固态释放层以大约 1.5 米/sec 的速率移动。

[0055] 在一进一步的实施例中,一高沸点回收液体的薄层,如硅油,可以被横穿通过固态释放层的表面,它本身可以是移动的或静止的。

[0056] 根据这个第一实施例,流程 (a) 更优选地进一步包括如下步骤:从固态释放层中释放金属薄片。这可以通过机械方式,如使用刮片或超声波,可选择在高压下通过用回收液体冲洗固态释放层,通过应用喷射如空气或惰性气体这样的气体到固态释放层,或者通过如先前描述的溶解释放层来实现。这些技术的组合也可以被使用。

[0057] 因此,在一方面,金属薄片通过用回收液体冲洗从固态释放层中被释放出来。乍一看,水似乎是一令人满意的回收液体。它易于获得、便宜且不易燃。然而,在反应性更强的金属的情况下困难可能会产生,特别是铝,它是所有金属颜料中使用最广泛的。精细分割的铝金属可以与水反应以形成铝氧化物和氢气且金属薄片的颜料性质被损害。如果水作为一回收液体被使用于反应性金属薄片,一种或更多的众所周知的钝化剂可能被需要、在水中溶解或分散。

[0058] 作为水的一替换物,有机液体可以被使用,假设它也与正在被处理的金属不发生不良反应。适合于设想的应用,例如适合于表面涂层的液体的使用是特别有成本效益的。为了避免有机回收液体的点燃,将回收装置保持在惰性气体,如氮气的环境中,或者在至少半真空下可能是必要的。

[0059] 在一实施例中,此处描述的液体收集基质可以用作为回收液体。

[0060] 流程 (b)

[0061] 根据第二实施例,本发明提供了一种制备金属薄片的方法,该方法包括如下步骤:从一喷射头部喷射熔融金属和在一收集基质之中或之上以金属微粒的形式收集金属液滴,且随后碾磨金属微粒以提供金属薄片。

[0062] 第二实施例可以有利地被用于制备具有低中值粒径和/或窄粒度分布的金属微粒。该金属微粒形成迫切需要的、大体上单分散的金属薄片。

[0063] 流程 (b) 的收集基质可以是固体或液体。更优选地,收集基质是液体。适当的液体收集基质的例子包括水、脂肪族的和芳香族的碳氢化合物,例如石油溶剂油;酒精、酮、酯和简单的与复杂的乙二醇醚和酯。适当的液体收集基质的特别例子包括中等或高沸点矿物油、高沸点乙二醇醚如二丙二醇丙醚、二丙二醇丁醚、三丙二醇甲醚、三丙二醇丙醚和三丙二醇丁醚。

[0064] 有机液体特别适合作为收集基质,尤其是石油溶剂油、沸点大于 150°C 的矿物油或沸点大于 150°C 的丙二醇醚。适合于设想的应用,例如表面涂层,相适合的液体收集基质是

有利的,因为金属微粒通常可以在液体收集基质中安全地被直接碾磨。

[0065] 当收集基质是液体时,金属微粒典型地是金属球体。

[0066] 当收集基质是液体时,流程(b)更优选地包括在碾磨之前通过至少局部移除液体收集基质去浓缩金属微粒的步骤。

[0067] 当收集基质是固体时,优选地为此处描述的一固态释放层。

[0068] 如先前所解释的,当金属液滴离开喷射头部时快速冷却发生。根据本发明的流程(b),喷射头部和收集基质间的距离被选择以致于当金属液滴到达收集基质时它们大体上是固态的。该距离的长度可以是方便地将金属液滴输运到收集基质的长度。为了选择合适的距离需要考虑各种因素。这些因素包括金属的性质,与其熔点相关的熔融金属温度、液滴大小、收集基质温度和喷射头部区域中的环境温度。

[0069] 在一优选的方面,在流程(b)中喷射头部和收集基质间的距离至少为0.20米,如至少0.25米或至少0.30米。

[0070] 在一优选的方面,在流程(b)中喷射头部和收集基质间的距离是从1到10米。

[0071] 根据一个实施例,熔融金属可选地在压力下、在填充有空气或惰性气体,或者保持在半真空下的高的腔室的顶部,从喷射头部被喷出。当熔融金属在重力下落下时,它冷却为固体,以致于在腔室的基部,它落入一液体收集基质中。由此产生的金属微粒可以在这个步骤完结时被收集和移除。可替换地,它们可以在液体流中不断地从腔室中被移除、分离,例如在一压滤机中,且液体收集基质被回收到腔室中的同时继续产生新的金属微粒。在任一情况下,窄粒度分布的金属微粒通过碾磨被转化成窄粒度分布的金属薄片。

[0072] 为了限制所需腔室的高度,任何被使用的气体可以在腔室内被冷却和/或被垂直向上的引导,尽管必须要小心以保证邻近的熔融液滴不互相撞击以形成集合体。该集合体将显著地改变粉末粒度分布的实际单分散性质。另外,更佳的是在腔室内使用惰性气体,而非空气,以限制或避免金属微粒的氧化。当金属微粒被转化成用在薄片颜料中的金属薄片时,该氧化对色彩表现是有害的。

[0073] 碾磨

[0074] 如先前提到的,流程(b)包括碾磨金属微粒以提供金属薄片的步骤。然而在流程(a)中碾磨也可以被执行。

[0075] 在此处使用的术语“碾磨”包括通过移动碾磨介质在微粒上进行的任何机械加工,例如,通过传统的球磨研磨,和可替换地,通过辗压,如用压送辊。

[0076] 碾磨可以通过一干法流程或一湿法流程,例如在一球磨机中。如果使用的是湿法流程,从成本观点来看,碾磨金属微粒或金属薄片的同时它们仍在液体收集基质或回收液体中是有利的。

[0077] 虽然从流程(a)中获得的金属薄片的实物形式是良好的,且它们不需要进一步处理就适合作为颜料使用,为了最大的亮度,它们可以被轻轻地碾磨或抛光以增加表面反射率。

[0078] 作为流程(a)的部分,碾磨可以在金属薄片从固态释放层中被释放出来之前或之后被实施。例如,静止的熔融金属液滴可以被允许直接撞击在两个或三个辊磨机的移动的辊上,且同时它们仍在固态释放层上。当液滴已凝固为金属薄片时,这些薄片可以接着从固态释放层中以如先前描述的方式被释放出来。

[0079] 辊间的辊隙被设置以在液滴或薄片上施加压力,迫使它们呈现辊的轮廓。表面质量和因此产生的金属薄片的反射率严格地取决于辊的表面抛光的程度。该方法的优势是当熔融金属液滴正在空间和时间中均匀地产生时,假如辊正以一合适的速度旋转,那么将没有颗粒的重叠或冷焊发生。

[0080] 进一步处理

[0081] 如先前提到的,根据流程 (a) 制备的金属薄片可以通过用回收液体冲洗从固态释放层中被释放出来。本发明方法的进一步优势是当金属薄片在回收液体中处理金属薄片的能力。同样地,根据流程 (b) 制备的金属微粒可以在液体收集基质中被收集,并被碾磨以提供金属薄片。然后金属薄片仍在液体收集基质中时可以被进一步处理。可替换地,通过本发明方法制备的干燥金属薄片可以被加入到合适的液体中用于进一步加工。

[0082] 在回收液体、液体收集基质或另一适合的液体中的金属薄片可以为了多种目的而被处理。例如,金属薄片可选地可以用重铬酸铵处理,或者用硅石或氧化铝涂层,以改善在水成应用介质中的稳定性。其它的处理可以被使用以提供薄片表面的着色,例如去模拟金色。进一步处理依然可以改善硬度并因此改善该薄片在应用介质中的剪切阻力。

[0083] 在某些情况下,迫切需要钝化金属薄片。当金属薄片被加入到在水中、溶剂中或两者的混合物中溶解或分散的表面涂层粘合剂中,以制备如油墨或油漆这样的表面涂层时,这是特别需要的。某些金属薄片,特别是铝薄片的反应,是不可预知的。这种表面涂层包括一定比例的水,存在在贮藏期间发生反应,形成具有上述危害的氢气的可能性。

[0084] 金属薄片的钝化可以在金属薄片的制备期间,在任何适当点通过添加一或多个缓蚀剂到回收液体、液体收集基质或另一合适的液体中而被实现。

[0085] 能够抑制金属与水反应的任何化合物都可以被用作阻蚀剂。例如含有磷、铬、钒、钛或硅的化合物。它们可以被单独或混合使用。

[0086] 对于某些应用,在回收液体中或在液体收集基质中浓缩金属薄片是必须的,例如形成一常规的金属薄片颜料糊。如果是这样,一压滤机或其它从液体中分离固态微粒的众所周知的方式可以被使用。为了使本发明的方法的产品与塑料和某些印刷油墨相适合,较佳的是通过金属薄片的干法回收,或通过它们转化变为液体的游离的形式,如粒料,来避免一加工液体的使用,如在欧洲专利 0134676 中描述的方法。

[0087] 金属薄片

[0088] 本发明的方法可以有利地用于制备具有低中值粒径和 / 或窄粒度分布的金属薄片。金属薄片可以具有功能的以及美学的应用。

[0089] 通过本发明获得的或能获得的金属薄片可以被用于制备具有需要性质的表面涂层。因此,在某一方面,本发明提供了一表面涂层,该表面涂层包括通过本发明的方法能获得的金属薄片。例如该表面涂层可以是油墨、油漆或粉末涂层。

[0090] 通过本发明获得的或能获得的金属薄片也可以被用作金属颜料,例如在包括金属薄片和至少一个液体分散剂的一合成物中,或在一液体游离形式中,如包括金属薄片和至少一个固态有机载体材料的粒料。

[0091] 用于结合入本发明的金属颜料中的金属薄片可以根据本发明的方法被有利地制备。

[0092] 除了具有一大体上圆形表面的金属薄片,使用本发明的方法可能制备出其它的形

状,如正方形、三角形和杆状或条状。这样的形状作为金属颜料可能是有用的,在这种情况下,前述的对于颗粒大小和粒度分布的限制和优先选择将会应用。然而球形的、圆柱形的或其它形状的金属颗粒可以具有进一步的应用;例如通过本发明的方法印刷的金属杆或条在导体中或在导电涂层中是有用的。这样的杆或条更优选地具有 2 微米或更大的宽度以及大约小于 1000 微米(1 毫米)的长度。它们可以被使用不仅由于它们的反射性质也由于它们的导电性,例如使用在导电性应用中,如电磁屏蔽。制备这样的杆或条可以通过减小移动基质的速度以致于被喷射出的熔融液滴部分地重叠以直接形成需要的形状。可替换地,它们可以被沉淀为连续条状物,该连续条状物随后被恢复并分割成杆或条。

[0093] 金属颜料

[0094] 在进一方面,本发明提供了一包括金属薄片的金属颜料,该金属薄片的中值粒径为 100 微米或以下,且其粒度分布为至少占 90% 体积的金属薄片的颗粒直径在中值粒径 $\pm 25\%$ 的范围内。

[0095] 在此处使用的术语“中值粒径”是指体积中值粒径。

[0096] 粒度分布用“马文激光粒度分析仪 X”测量,该分析仪是测量粒度分布体积百分比的标准仪器。

[0097] 在一广泛的方面,本发明提供了一包括金属薄片的金属颜料,该金属薄片的中值粒径为 200 微米或以下,更优选地是 150 微米或以下,且其粒度分布为至少占 90% 体积的金属薄片的颗粒直径在中值粒径 $\pm 25\%$ 的范围内。

[0098] 更优选地,金属薄片具有 50 微米或以下的中值粒径,如 30 微米或以下。

[0099] 如果金属颜料被使用在表面涂层中,更好的是金属薄片具有 50 微米或以下的中值粒径,例如 30 微米或以下,例如在 5 到 25 微米的范围内。如果金属颜料被使用在油墨中,更好的是金属薄片具有 30 微米或以下的中值粒径,例如 20 微米或以下,例如在 5 到 15 微米的范围内。

[0100] 在某一方面,金属薄片具有 2 微米或以上的中值粒径,如 3 微米或以上,或者 5 微米或以上。

[0101] 优选地,金属薄片具有在 2 到 50 微米范围内的中值粒径,优选地是 5 到 30 微米,更优选地是 5 到 25 微米。

[0102] 优选地,金属薄片的粒度分布使得至少占 95% 体积的金属薄片的颗粒直径在中值粒径 $\pm 25\%$ 的范围内,如在 $\pm 20\%$ 、或 $\pm 15\%$ 、或 $\pm 10\%$ 、或 $\pm 5\%$ 的范围内。

[0103] 在一优选的实施例中,金属薄片具有的粒度分布使得至少占 95% 体积的金属薄片具有的颗粒直径在中值粒径 $\pm 3\%$ 的范围内。

[0104] 薄片的纵横比优选地至少为 15 : 1。进一步优选的纵横比是从大约 30 : 1 到大约 100 : 1。较高的纵横比通常是更好的,且具有 150 : 1 或以上的纵横比的颗粒可以通过本发明获得。纵横比被定义为最大尺寸与最小尺寸的比值。在一优选的方面,金属薄片具有一大体上圆形的表面。

[0105] 装置

[0106] 在某一方面,本发明提供了一制备金属薄片的装置,该装置包括 (i) 包括至少一个喷嘴的喷射头部;和 (ii) 被安排以收集从喷射头部中喷出的熔融金属液滴的收集基质,其特征在于该收集基质是一固态释放层。

[0107] 连续喷墨 (CIJ) 和按需喷墨 (DOD) 类型的喷射头部, 假如后者的压电控制被保持良好的绝缘且远低于熔融金属的温度, 那么是特别适合本发明的方法和装置的。为了在合理的时间内制备获得贸易用量, 大量的喷嘴是迫切需要的。在熔融金属进入喷嘴之前的过滤器也是有利的。例如, 在熔融金属中如果有杂质, 如氧化物或熔渣, 为避免阻塞喷嘴, 过滤器是迫切需要的。

[0108] 优选地, 至少喷射头部和固态释放层是在处于惰性环境下, 或在至少半真空下的腔室内。

[0109] 如上所述, 一适当的固态释放层是聚四氟乙烯 (PTFE)、硅、抛光的玻璃或抛光的陶瓷。在一优选的方面, 固态释放层是一连续带或是在一连续带上。

[0110] 优选地, 喷射头部和收集基质间的距离小于 0.30 米, 如小于 0.25 米或小于 0.20 米。进一步更优选地, 喷射头部和收集基质间的距离是从 0.001 到 0.01 米。

[0111] 发明通过下面的实例被进一步说明, 在下面的实例中所有的部分和百分比是按重量计算的。

[0112] 实例 1

[0113] 金属锡被熔化在一喷射头部的容器中, 该容器主要由不锈钢制造而成, 且具有 120 个圆形的喷嘴, 每个喷嘴的直径为 35 微米, 被钻设在一附在其后的直径 75 毫米、380 微米厚的硅晶片上。在 4000 赫兹的操作频率下, 熔融的锡液滴被允许下落 0.7 厘米到一聚四氟乙烯带上, 以 0.45 米/sec 水平移动。通过在氮气环境中用矿物油精的风扇喷气机冲洗, 凝固的锡薄片在沉积位置之后被不断地从带中移除。因此, 收集的薄片在一压滤机中被浓缩, 以供给具有一固形物重量百分含量为 90% 的金属颜料糊。从金属颜料糊中制备的一基于溶剂的油漆表现出极好的亮度且具有非常浅金色的银色调。

[0114] 实例 2

[0115] 金属锡被熔化在一喷射头部的容器中。在 3000 赫兹的操作频率下, 且具有 40 帕斯 (psi) 的氮气压力, 熔融的锡从 2.5 米高柱状物的顶部垂直向下地被强迫通过多个 20 微米的喷嘴孔口, 并被氮气惰性化。凝固的锡球体被允许下降进入在柱状物基部的一浅层石油溶剂油溶剂中。因此, 被收集的粉末在一压滤机中被浓缩, 以供给具有一固形物重量百分含量约为 90% 的滤饼。被收集的材料在直径上的变化的最大值仅为 $\pm 4\%$ 。

[0116] 33.0 千克制备的滤饼、0.5 千克油酸和 50.0 千克石油溶剂油在一球磨机中, 被 450 千克、直径 3.5 毫米的钢珠碾磨 3 小时。获得的薄片颜料通过进一步的石油溶剂油冲洗从磨机中被移除, 且被收集在一压滤机中。在实际的产量中, 被收集到的材料在直径上的变化小于 5%。

[0117] 从由此产生的金属薄片颜料糊中制备的基于溶剂的油漆, 表现出突出的亮度, 且具有一非常浅金色的银色调。

[0118] 实例 3

[0119] 一喷射印刷头部被构造以证明这个概念。印刷头部包括用于熔融金属的一整体的、大小适配的容器, 是由钼加工而成的。密封顶板和底板依靠的是柔性石墨垫圈。金属的加热依靠一具有集成热电偶的电阻单元, 其形成为一螺旋体以在容器外部紧紧贴合。底板是中心具有 1 毫米孔的陶瓷圆盘。20 微米直径的激光钻孔的红宝石喷嘴被接合入该圆盘的中心。结合于一陶瓷制品的钼压电驱动的红宝石控光装置形成该容器的顶板。在容器加热

器以及印刷头部的顶板和底板之间安装绝缘。熔融的铝在进入印刷头部容器之前通过一陶瓷过滤器。

[0120] 实例 1 和 2 重复使用该喷射印刷头部。

[0121] 表 1

[0122]

大小(微米)	体积以下 %	大小(微米)	体积以下 %	大小(微米)	体积以下 %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	0.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	0.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	0.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	0.00
0.040	0.00	0.282	0.00	2.000	0.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	0.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	0.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	0.00
0.063	0.00	0.448	0.00	3.170	0.03
0.071	0.00	0.502	0.00	3.557	0.10
0.080	0.00	0.564	0.00	3.990	0.22
0.089	0.00	0.632	0.00	4.477	0.40
0.100	0.00	0.710	0.00	5.024	0.65
0.113	0.00	0.796	0.00	5.637	0.99
0.126	0.00	0.893	0.00	6.325	1.45

[0123]

大小(微米)	体积以下%	大小(微米)	体积以下%	大小(微米)	体积以下%
7.096	2.04	50.238	64.91	355.656	100.00
7.962	2.78	56.368	71.96	399.053	100.00
8.934	3.70	63.246	78.58	447.744	100.00
10.024	4.82	70.963	84.46	502.377	100.00
11.247	6.16	79.621	89.45	563.677	100.00
12.619	7.77	89.337	93.42	632.458	100.00
14.159	9.68	100.237	96.35	709.627	100.00
15.887	11.95	112.468	98.32	796.214	100.00
17.825	14.66	126.192	99.44	893.367	100.00
20.000	17.88	141.589	99.93	1002.375	100.00
22.440	21.68	158.866	100.00	1124.683	100.00
25.179	26.14	178.250	100.00	1261.915	100.00
28.251	31.28	200.000	100.00	1415.892	100.00
31.698	37.09	224.404	100.00	1588.657	100.00
35.566	43.52	251.785	100.00	1782.502	100.00
39.905	50.43	282.507	100.00	2000.000	100.00
44.774	57.64	316.979	100.00		