

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09C 1/64 (2006.01)

C09C 1/66 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02815175.5

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1317340C

[22] 申请日 2002.7.1 [21] 申请号 02815175.5

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 2 [33] JP [31] 234461/2001

[86] 国际申请 PCT/EP2002/007221 2002. 7. 1

[87] 国际公布 WO2003/014228 英 2003. 2. 20

[85] 进入国家阶段日期 2004. 2. 2

[73] 专利权人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 李邦银 中村信明 新田胜久

[56] 参考文献

CN1296042A 2001. 5. 23

US5494512A 1996. 2. 27

WO0009617A1 2000. 2. 24

US5474605A 1995. 12. 12

审查员 王勤耕

[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

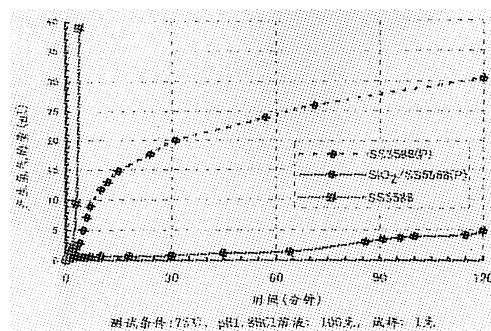
权利要求书 5 页 说明书 34 页 附图 5 页

[54] 发明名称

高度防腐蚀的金属颜料

[57] 摘要

一种具有高度耐腐蚀性和良好分散性的、高度防腐蚀、细小－片状金属颜料，其特征在于，在无需提供原始表面平滑度的情况下，保持了所述细小－片状金属基材的固有金属光泽。一种高度防腐蚀的细小－薄片状金属颜料，在用磷酸化合物和/或硼酸化合物处理的细小－薄片状金属基材的表面上包含有一层或多层涂层，所述涂层包含一种或多种金属的一种或多种水合金属氧化物，所述金属选自硅，铝，锡，锆和钛。



1. 高度防腐蚀的细小-薄片状金属颜料, 在用极性有机溶剂中的磷酸化合物和/或硼酸化合物处理的细小-薄片状金属基材的表面上包含有一层或多层涂层, 所述涂层包含选自硅、铝、锡、锆和钛的一种或多种物质的一种或多种水合氧化物, 其中磷酸化合物和/或硼酸化合物的用量, 以每平方米单位表面积细小-薄片状金属基材计, 以 P_2O_5 和/或 B_2O_3 计, 相当于 0.0001-0.1 克。

2. 根据权利要求 1 的高度防腐蚀的细小-薄片状金属颜料, 其中细小-薄片状金属基材是具有金属光泽的金属颜料。

3. 根据权利要求 2 的高度防腐蚀的细小-薄片状金属颜料, 其中, 具有金属光泽的金属颜料是薄铝片、钛薄片、金薄片、银薄片、铜-锌合金薄片、不锈钢薄片或者青铜薄片的任一种。

4. 根据权利要求 1 的高度防腐蚀的细小-薄片状金属颜料, 其中水合氧化物是水合氧化硅。

5. 根据权利要求 1 的高度防腐蚀的细小-薄片状金属颜料, 其中水合氧化物是由溶胶-凝胶法制备的。

6. 根据权利要求 5 的高度防腐蚀的细小-薄片状金属颜料, 其中通过醇盐的水解而进行溶胶-凝胶法。

7. 根据权利要求 6 的高度防腐蚀的细小-薄片状金属颜料, 其中通过利用碱性催化剂而进行醇盐的水解。

8. 根据权利要求 1 的高度防腐蚀的细小-薄片状颜料, 其中, 用于制备水合氧化物涂层的化合物的用量, 以每平方米单位表面积细小-薄片状金属基材计, 以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 和 SnO_2 计, 相当于 0.01-1.0 克。

9. 根据权利要求 1-8 任一项的高度防腐蚀的细小-薄片状金属颜料的制备方法, 其中细小-薄片状金属基材分散于极性有机溶剂中, 并且该方法包含如下步骤:

1) 向其中添加磷酸化合物和/或硼酸化合物, 对其进行搅拌, 并因

此对其基材进行处理，

2) 通过溶胶-凝胶法在所述基材的表面上制备水合氧化物的涂层。

10. 根据权利要求 9 的制备方法，其中，通过溶解于极性有机溶剂中的醇盐溶液的水解而进行溶胶-凝胶法。

11. 根据权利要求 9 或 10 的制备方法，其中组成水合氧化物的涂层的物质选自硅、铝、锡、锆和钛之一或多种。

12. 根据权利要求 10 的制备方法，其中，在添加醇盐溶液之前还添加水和催化剂。

13. 根据权利要求 10 的制备方法，其中，在添加醇盐溶液的同时还添加包含催化剂的水溶液。

14. 根据权利要求 10 的制备方法，其中，在添加醇盐溶液之后还添加包含催化剂的水溶液。

15. 根据权利要求 12-14 任一项的制备方法，其中，催化剂是碱性催化剂。

16. 一种具有金属光泽的光干涉彩色颜料，其中，另外再用包含一层或多层的辅助水合氧化物层对根据权利要求 1-8 任一项的高度防腐蚀的细小-薄片状的金属颜料进行涂布以产生光干涉色彩，其中所述水合氧化物的辅助涂层是包含选自钛、铝、锆、锡、锌、铁、铬、钴、硅和硼的一种或多种物质的一种或多种水合氧化物的涂层。

17. 根据权利要求 16 的具有金属光泽的光干涉彩色颜料，其中，通过湿处理方法，化学蒸汽淀积处理方法或者物理汽相淀积处理方法来制备水合氧化物辅助涂层。

18. 根据权利要求 17 的具有金属光泽的光干涉彩色颜料，其中，通过湿处理方法制备水合氧化物的辅助涂层。

19. 根据权利要求 16 的具有金属光泽的光干涉彩色颜料，其中，水合氧化物的辅助涂层是具有不同水合氧化物的多层涂层。

20. 根据权利要求 19 的具有金属光泽的光干涉彩色颜料，其中，水合氧化物的辅助涂层是交替地具有高折射率和具有低折射率的水合氧化物的多层涂层，其中所述高折射率水合氧化物选自钛、铝、锆、锡、锌、铁、铬、钴、硅和硼的水合氧化物，所述低折射率水合氧化物选自水合

氧化铝、水合二氧化硅和水合氧化硼。

21. 根据权利要求 1-8 任一项的高度防腐蚀的细小-片状金属颜料或根据权利要求 16-20 任一项的具有金属光泽的光干涉彩色颜料在色漆、涂膜、油墨、塑料、粒料、模制品和化妆品中的应用。

22. 根据权利要求 21 的用途，其中所述色漆为粉末涂料。

23. 根据权利要求 21 的用途，其中所述油墨为保密印刷油墨。

24. 一种包含权利要求 1-8 任一项的高度防腐蚀的细小-片状金属颜料或根据权利要求 16-20 任一项的具有金属光泽的光干涉彩色颜料的组合物，该组合物还包含一种或多种选自有机颜料、无机颜料、随角异色效应颜料、填料和功能颜料的组合物。

25. 一种包含根据权利要求 1-8 任一项的高度防腐蚀的细小-片状金属颜料或根据权利要求 16-20 任一项的具有金属光泽的光干涉彩色颜料的色漆。

26. 根据权利要求 25 的色漆，其特征在于，另外还包含混合颜料。

27. 根据权利要求 26 的色漆，其特征在于，混合颜料选自二氧化钛、碳酸钙、粘土、滑石、硫酸钡、白炭黑、氧化铬、氧化锌、硫化锌、锌粉、金属粉末颜料、铁黑、黄色氧化铁、氧化铁红、铬黄、炭黑、钼橙、普鲁士蓝、群青、镉型颜料、荧光颜料、可溶性偶氮染料、不溶性偶氮染料、缩合的偶氮染料、酞菁颜料、缩合的多环颜料、复合氧化物颜料、石墨、云母、金属氧化物涂布的云母、金属氧化物涂布的石墨、细小-片状氧化铝、金属氧化物涂布的氧化铝、云母铁矿、金属氧化物涂布的云母铁矿、金属氧化物涂布的二氧化硅薄片、称之为光学效应颜料的金属氧化物涂布的玻璃薄片、光致变色颜料、热变色颜料、称之为功能颜料的全息颜料。

28. 根据权利要求 25-27 任一项的色漆，其特征在于，其为粉末涂料。

29. 根据权利要求 25-27 任一项的色漆，其特征在于，其为水性色漆。

30. 一种包含根据权利要求 1-8 任一项的高度防腐蚀的细小-片状金属颜料或根据权利要求 16-20 任一项的具有金属光泽的光干涉彩色颜料的油墨。

31. 根据权利要求 30 的油墨, 其特征在于, 另外还包含混合颜料。

32. 根据权利要求 31 的油墨, 其特征在于, 混合颜料选自增量颜料、沉淀硫酸钡、沉淀碳酸钙、矾土白、碳酸镁和白炭黑、白色颜料、黑色颜料、黄色颜料、红色颜料、蓝色颜料、橙色颜料、绿颜料、紫色颜料、复合氧化物颜料、石墨、云母、金属氧化物涂布的云母、金属氧化物涂布的石墨、细小-片状氧化铝、金属氧化物涂布的氧化铝、云母铁矿、金属氧化物涂布的云母铁矿、金属氧化物涂布的二氧化硅薄片、称之为光学效应颜料的金属氧化物涂布的玻璃薄片、光致变色颜料、热变色颜料、称之为功能颜料的全息颜料。

33. 根据权利要求 30-32 任一项的油墨, 其特征在于, 其为水性油墨。

34. 一种包含根据权利要求 1-8 任一项的高度防腐蚀的细小-片状金属颜料或根据权利要求 16-20 任一项的具有金属光泽的光干涉彩色颜料的塑料。

35. 根据权利要求 34 的塑料, 其特征在于, 另外还包含与所述颜料结合使用的其它颜料。

36. 根据权利要求 35 的塑料, 其特征在于, 所述结合使用的颜料选自二氧化钛、碳酸钙、粘土、滑石、硫酸钡、白炭黑、氧化铬、氧化锌、硫化锌、锌粉、金属粉末颜料、铁黑、黄色氧化铁、氧化铁红、铬黄、炭黑、钼橙、普鲁士蓝、群青、镉型颜料、荧光颜料、可溶性偶氮染料、不溶性偶氮染料、缩合的偶氮染料、酞菁颜料、缩合的多环颜料、复合氧化物颜料、石墨、云母、金属氧化物涂布的云母、金属氧化物涂布的石墨、细小-片状氧化铝、金属氧化物涂布的氧化铝、云母铁矿、金属氧化物涂布的云母铁矿、金属氧化物涂布的二氧化硅薄片、称之为光学效应颜料的金属氧化物涂布的玻璃薄片、光致变色颜料、热变色颜料、称之为功能颜料的全息颜料。

37. 一种涂布有权利要求 25-29 任一项的色漆的涂膜。

38. 根据权利要求 37 的涂膜, 其结构为: 依次用底涂层、中间涂层、包含根据权利要求 1-8 任一项的高度防腐蚀的细小-片状金属颜料或根据权利要求 16-20 任一项的具有金属光泽的光干涉彩色颜料的层和透明层进行涂布的薄膜; 或者依次有底涂层、包含根据权利要求 1-8 任一项

的高度防腐蚀的细小-片状金属颜料或根据权利要求 16-20 任一项的具有金属光泽的光干涉彩色颜料的中间涂层和透明层的结构。

39. 一种由权利要求 30-33 任一项的油墨获得的选自木材、塑料、金属板、玻璃、陶瓷、纸张、瓦楞纸板、薄膜、片状罐头食品、以及用于 LCD 反光板的半透明薄膜的印刷品。

高度防腐蚀的金属颜料

高度防腐蚀、细小-薄片状颜料，其制备方法以及具有基材相同的金属光泽的光干涉彩色颜料。

发明领域

本发明涉及新颖的、高度防腐蚀、细小-薄片状金属颜料，其制备方法，具有基材相同的金属光泽的光干涉彩色颜料，以及所述颜料的用途，等等。

本发明背景

市场上可买到的珠光颜料是众所周知的，该颜料利用涂有高折射率金属氧化物(下文称之为“光干涉彩色层”)如二氧化钛等等的细小-薄片状云母基材，从而显示出通过干涉的颜色。然而，由于云母是半透明的，其反射率低；因此，不能充分完成通过干涉作用所表达的光干涉颜色。因此，出现了这样的光干涉彩色颜料，其中将不透明且具有高光学反射比的金属用作薄片状基材，并且将光干涉彩色层(如二氧化钛等等)涂布至其表面上(forex, JP(A)Hei. 1-110568, JP(A)Hei. 2-669等等)。在这些光干涉彩色颜料中，光干涉颜色是借助避免水处理的所谓的溶胶-凝胶法间接涂布的层，这是因为细小-薄片状金属基材具有如下缺点：它们易于与水反应并且易于氧化。

另外，还已知的有角异色性颜料(多-色彩光干涉彩色颜料)，其中，在细小-薄片状基材的表面上，借助所谓的溶胶-凝胶法，利用水合二氧化硅(例如具有低折射率的物质)形成第一涂层；然后，借助汽相反应在其上涂布高折射率的其它金属氧化物，并重复所述步骤，以便由于观察角度的改变所致的有吸引力的负荷(颜色移动效果)(例如 JP(A)Hei. 8-209024, JP(A)Hei. 8-302237, JP(A)Hei. 9-124971)。

此外，为了获得高度防腐蚀层(钝化层)，已知的有：用磷酸等等处

理的产品，(例如DE19836810.0等等)，用有机磷酸处理的产品(例如JP(A)Hei.3-74472, JP(PCT)2001-502375, 等等)，仅用二氧化硅处理的产品(例如JP(A)Hei.8-209025; USP2 885 366和USP3 954 496等等)，借助汽相方法用包含挥发性磷化合物和含挥发性氮的有机硅化合物处理的产品(JP(A)Hei.7-292279)，等等。

然而，在这些常规方法中，存在着这样的缺点：必须使用昂贵的原料，或者细小-薄片状基材表面的固有平滑度不能保持而将变差，或者颗粒的可分配性不充分，从而导致不规则反射，结果是，不能够充分地利用细小-薄片状金属表面上的反射光。因此，即使在其上再涂布光干涉彩色面层，也不可能充分地取得光干涉色的色彩。

特别是，由于对酸性水溶液的防腐蚀性不足，因此，不可能在相对于其上的设备成本低且操作容易的含水体系中进行处理。也就是说，不可能采用这样的方法，其中，将通过用水溶性金属盐和碱的中性水解或通过水溶性金属盐在含水体系中的热水解所获得的水合金属氧化物进行涂布、过滤、干燥以及如果希望的话，进行煅烧(包括权利要求书中的描述，这将被定义为湿处理方法)。另外，如上所述，其上涂布防腐层的表面的平滑度和致密度是不充分的，并且在构成如防腐层的水合金属氧化物层和构成涂布至其上的光干涉彩色层的水合金属氧化物层之间的亲合力也是不充分的，因此，不可能取得构成光干涉彩色层的水合金属氧化物层的均匀性和致密性；因此，不能显示出高色泽的光干涉颜色。

在如采用汽相方法的其它情况下(例如在JP(A)Hei.8-209024, JP(A)Hei.8-302237, JP(A)Hei.9-124971 等等中)，存在着这样的缺点，生产设备昂贵，所用方法的挥发温度受到限制(JP(A)7-292279)，因此，与水相反应相比，通常需要更为严格的反应控制，等等。因此，一直希望采用上述常规的方法，即所谓的湿处理方法。

发明概述

[发明目的]

因此, 本发明的一个目的是提供高度防腐蚀的、细小-薄片状金属颜料, 该颜料具有高度的耐腐蚀性和良好的分散性, 其中, 在不损害细小-薄片状金属基材原始的表面平滑度的情况下, 保持了细小-薄片状金属基材的固有金属光泽。本发明的另一个目的在于提供具有金属光泽、高度光干涉色彩和颜色移动效果的光干涉彩色颜料, 其中, 甚至在酸性水溶液中时, 也有可能采用所谓的湿处理方法, 以便将水合金属氧化物涂布至高度防腐蚀的、细小薄片状金属颜料的表面上。

[实现本发明目的的手段]

为了解决上述问题, 本发明者进行了深入的研究并发现: 在用磷酸化合物和/或硼酸化合物处理的细小-片状金属基材的表面上, 具有含水合金属氧化物的涂布层的高度防腐的金属颜料能够解决上述问题, 因此完成了本发明。

因此, 本发明涉及高度防腐蚀的细小-薄片状金属颜料, 在用磷酸化合物和/或硼酸化合物处理的细小-薄片状金属基材的表面上包含有一层或多层涂料, 所述涂料包含一种或多种金属的一种或多种水合金属氧化物, 所述金属选自硅, 铝, 锡, 锆和钛。

另外, 本发明还涉及上述高度防腐蚀的、细小-薄片状金属颜料, 其中, 所述细小-薄片状金属基材是具有光泽的金属颜料。

此外, 本发明还涉及高度防腐蚀的细小-薄片状金属颜料, 其中, 有光泽的金属颜料是薄铝片, 钛薄片, 金薄片, 银薄片, 铜-锌合金薄片, 不锈钢薄片或者青铜薄片的任一种。

另外, 本发明还涉及上述高度防腐的细小-薄片状金属颜料, 其中, 水合金属氧化物是水合二氧化硅。

另外, 本发明还涉及上述高度防腐的细小-薄片状金属颜料, 其中, 水合金属氧化物通过溶胶-凝胶法制备。

另外, 本发明还涉及上述高度防腐的细小-薄片状金属颜料, 其中, 通过金属醇盐的水解而进行溶胶-凝胶法。

另外, 本发明还涉及上述高度防腐的细小-薄片状金属颜料, 其中, 通过利用碱性催化剂而进行金属醇盐的水解。

本发明还涉及上述高度防腐蚀的、细小-薄片状颜料，其中，磷酸化合物和/或硼酸化合物的用量，以每单位表面积(平方米)细小-薄片状金属基材计相当于0.0001-0.1克 P_2O_5 和/或 B_2O_3 ，而用于制备水合金属氧化物涂布层的金属化合物的用量以每单位表面积(平方米)细小-薄片状金属基材计，以金属氧化物 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 和 SnO_2 计相当于0.01-1.0克。

另外，本发明还涉及上述高度防腐的细小-薄片状金属颜料的制备方法，其中，将细小-薄片状金属基材分散于极性有机溶剂中，并且该方法包括如下过程：

1)向其中添加含磷化合物和/或硼酸化合物，对其进行搅拌，并因此同时或顺序地对其基材进行处理，

2)通过溶胶-凝胶法在所述基材的表面上制备水合金属氧化物的涂布层。

另外，本发明还涉及上述制备方法，其中，通过溶解于极性有机溶剂中的金属醇盐(lakeside)的水解而进行溶胶-凝胶法。

本发明还涉及上述制备方法，其中包含金属氧化物涂料层的金属选自硅，铝，锆，钛和锡。

另外，本发明还涉及上述制备方法，其特征在于，在添加水和催化剂之后添加金属醇盐溶液。

另外，本发明还涉及上述制备方法，其中，金属醇盐溶液和水溶液包含催化剂。

另外，本发明还涉及上述制备方法，其中，在添加金属醇盐溶液之后添加包含催化剂的水溶液。

另外，本发明还涉及上述制备方法，其中，催化剂为碱性催化剂。

另外，本发明还涉及具有金属光泽的光干涉彩色颜料，其中，另外用包含一层或多层的辅助水合金属氧化物层对根据权利要求1-8任一项的、高度防腐蚀、细小-片状的金属颜料进行涂布。

本发明另外还涉及具有金属光泽的上述光干涉彩色颜料，其中，通过湿处理方法，化学蒸汽淀积处理方法或者物理汽相淀积处理方法

来制备水合金属氧化物辅助涂层。

本发明还涉及具有金属光泽的上述光干涉彩色颜料，其中，通过湿处理方法制备水合金属氧化物的辅助涂层。

本发明还涉及具有金属光泽的上述光干涉彩色颜料，其中，水合金属氧化物的辅助涂层是包含一种或多种金属的一种或多种水合金属氧化物的涂层，所述金属选自钛，铝，锆，锡，锌，铁，铬，钴，硅和硼。

本发明还涉及具有金属光泽的上述光干涉彩色颜料，其中，水合金属氧化物的辅助涂层是具有不同水合金属氧化物的多-涂层。

本发明另外还涉及具有金属光泽的上述光干涉彩色颜料，其中，水合金属氧化物的辅助涂层是：具有高折射率和低折射率的金属氧化物或水合物交替的多-涂层。

本发明还涉及上述高度防腐蚀、细小-片状金属颜料或具有金属光泽的上述光干涉彩色颜料在色漆，粉末涂料，其色漆层，油墨，保密印刷油墨，塑料，粒料，模制品，和化妆品中的应用。

另外，本发明还涉及上述高度防腐蚀、细小-片状金属颜料或具有金属光泽的光干涉彩色颜料，与一种或多种选自如下的颜料相结合的组合物：后者所述的颜料选自有机颜料，无机颜料，随角异色效应颜料，填料，和功能颜料。

本发明的高度防腐蚀、细小-片状金属颜料在不损害金属基材表面平滑度的情况下具有良好的防腐蚀性能，特别是由于甚至在酸性水溶液中也很少产生氢气，因此，现有就有可能通过湿处理方法来涂布水合金属氧化物层，所述方法一直认为对金属基材是不适合的方法。

就高度防腐蚀、细小-片状金属颜料而言，尽管通过用磷酸化合物和/或硼酸化合物进行处理和包含水合金属氧化物涂层的制备相结合所致的性能改变机理尚不清楚，但是，所得到的高度防腐蚀、细小-片状金属颜料不仅借助钝化而赋予防腐蚀性，而且还赋予表面以致密性和平滑性，这是常规防腐蚀处理所不能获得的，另外还由于上述结合而合获得的颜料具有良好的分散性。因此，当本发明的、高度防腐

蚀、细小-片状金属颜料用作光干涉彩色颜料的基材时，由于颜料与所涂布的水合金属氧化物层具有良好的亲合力，这是由于颜料表面的致密性所致，因此可能获得致密且均匀的涂层以及具有良好分散性、具有金属光泽的光干涉彩色颜料。由此所得到的颜料具有：由于细小-片状基材表面高反射性所造成的金属的固有性能(laboring)和由于是否水合金属氧化物涂层进行光干涉所致良好的光干涉色彩；因此通过改变视角造成了色彩的改变(颜色移动效应)。因此，本发明的颜料是一种具有金属光泽的新颖的光干涉彩色颜料，其中其色彩(色度)意外地得到了改善。

附图简述

图1示出了：在利用SS5588的情况下，在未处理的SS5588, SS5588(P)和SiO₂/SS5588(P)之间，利用氢气量进行的对比。

图2示出了：在利用550N的情况下，在未处理的550N, 550N(P)和SiO₂/550N(P)之间，利用氢气量进行的对比。

图3示出了：在利用SL800的情况下，在未处理的SL800, SL800(P)和SiO₂/SL800(P)之间，利用氢气量进行的对比。

图4示出了：在利用5422NS的情况下，在未处理的5422NS, 5422NS(P), SiO₂/5422NS(P)和SiO₂/5422NS之间，利用氢气量进行的对比。

图5示出了：在利用5422NS的情况下，在未处理的5422NS, 5422NS(B), SiO₂/5422NS(B)和SiO₂/5422NS之间，利用氢气量进行的对比。

本发明的最佳实施方式

以下，将结合制备方法更详细地解释本发明。

用于本发明的细小-薄片状金属基材是所谓的金属颜料，其包含细小-薄片状金属和金属合金。

优选的是，用于本发明的细小-薄片状金属基材，其平均粒径为2-100微米，平均厚度为0.05-5微米，更优选的是，其平均粒径为5-50微米，平均厚度为0.1-2微米，更为优选的是，平均粒径为5-30微米，

平均厚度为0.1-2微米。

片状金属颜料的具体例子包括：薄铝片，钛薄片，金薄片，银薄片，铜-锌合金薄片，铁薄片，青铜薄片，不锈钢薄片，铝青铜薄片，各种铝合金的薄片，各种钛合金的薄片，等等。优选的片状金属颜料包括：薄铝片，钛薄片，金薄片，银薄片，铜-锌合金薄片，不锈钢薄片，青铜薄片，等等；更为优选的片状金属颜料包括：广泛的固体光亮金属颜料，如薄铝片（例如得自Silberline; Showa Aluminum Co. Ltd.; Toyo Aluminum Co., Ltd.; Asahi Kasei Metals Co., Ltd.; Eckart-Werke; 等等），钛薄片，不锈钢薄片等等，其中，这些颜料均有稳定的市场来源；而最优选的是薄铝片。

在这些片状金属颜料中，可以使用各种形态的、市场上可得到的细小-薄片状金属基材，例如：已悬浮于有机溶剂中以防止通过包含在空气中的湿气所造成的氧化腐蚀的那些基材（例如悬浮于矿油精中的颜料膏等）；为了漂浮或改善分散性，用各种表面处理剂处理过的并悬浮于有机溶剂中那些基材；以及预先在其表面施加防氧化膜（钝化膜，即表面氧化的薄膜层）的那些基材。对于本发明的目的，只要其表面基本上免遭氧化，颜料的效果主要是由具有高腐蚀性的金属薄片所带来的；因此，其使用是优选的。

例如，具有高腐蚀性的那些基材，如市场上可得到的、在加工处理之前处于在有机溶剂中悬浮状态的薄铝片；以及用不同表面处理剂处理过的并悬浮于有机溶剂中的那些基材特别地推荐用于本发明。

当利用预先进行防腐（钝化）处理的细小-片状金属基材和其合金基材时，无需根据本发明进行处理而简单地赋予耐腐蚀性；然而，除改善防腐蚀耐久性以外，与上述防腐处理不同，本发明的防腐层另外还起形成平滑、均匀且致密的水合金属氧化物致密层的作用。

接着，利用其中分散有这些细小-片状金属基材的极性有机溶剂制备悬浮液。根据本发明，将极性有机溶剂的悬浮液定义为能够按如下制备的物质：（1）将悬浮于有机溶剂中的细小-片状金属基材照原样悬浮于极性有机溶剂中，以获得希望浓度的悬浮液；（2）作为固体部分（薄

片不完全干燥，以便保留一些附着的溶剂从而防止其直接与空气和湿气接触)，通过对有机溶剂的过滤和离心分离预先对细小-片状金属基材进行回收，然后再悬浮于极性有机溶剂中，从而获得具有希望浓度的悬浮液；(3)如果已用表面处理剂对细小-片状金属基材处理过的话，用极性有机溶剂洗涤并除去表面处理剂，并在过滤之后，再次用极性有机溶剂悬浮基材，从而获得具有希望浓度的悬浮液；(4)如果细小-片状金属基材可以钝化处理过的粉末状态从市场上得到的话，照原样将其悬浮于极性有机溶剂中，从而获得具有希望浓度的悬浮液。

用于本发明极性有机溶剂的例子包括：酮如丙酮，甲基乙基酮(MEK)，甲基异丁基酮(MIBK)等等；带有1-10碳原子烷基的醇；四氢呋喃(THF)；二甲基甲酰胺(DMF)；二甲基亚砷(DMSO)；二噁烷；多元醇和溶纤剂。在这些溶剂中，可以选择在常温下为液态的醇；其例子包括例如：甲醇，乙醇，异丙醇，丁醇，异丁醇，戊醇，己醇，庚醇，辛醇，异辛醇，壬醇，癸醇及其异构体。优选的醇的例子包括：乙醇，异丙醇，丁醇，异丁醇，这是因为它们较为便宜并且在常温下易于处理。特别是使用异丙醇和乙醇，这是因为其低挥发性和低成本的缘故。此外，还可以将这些溶液适当地进行混合。另外，如果用金属醇盐来形成水合金属氧化物层(在本说明书中定义为“第二涂层”)的话，选择与金属醇盐具有高相容性的醇作为用于本发明的极性有机溶剂。当然，适当的选择还需考虑到与所用磷酸化合物和硼酸化合物的相容性。考虑到经济原因，对于用磷酸化合物和/或硼酸化合物的处理(在本说明书中定义为“第一段处理”)和对于第二段涂料反应而言，希望使用相同的极性有机溶剂；然而，当考虑到反应效率以及与各反应阶段所用反应物的相容性，对于各个处理和涂布阶段，也可能使用不同的溶剂。另外，考虑到其与表面处理剂的相容性，适当地选择在上面(3)中描述的用于除去表面处理剂的极性有机溶剂。

根据所用金属基材的密度，搅拌器的性能以及溶剂的粘度，可适当地改变其中已悬浮细小-金属片状金属基材的极性溶剂悬浮液的浓度。

在本发明中，用磷酸化合物和/或硼酸化合物的处理相当于同时或

随后进行处理的、形成水合金属氧化物层的预处理；即通过将该处理与第二阶段涂布结合，实现了本发明的目的。

所获得的高度防腐蚀、细小-片状金属颜料是本发明的一部分(权利要求1-8)，其特征在于，取得了具有良好的防腐蚀性，良好的光泽和良好的分散性，几乎没有颗粒聚集。

在本发明中，第一段处理或第二段涂布每一段本身不能实现本发明的目的，即其后实现的通过湿处理方法获得的耐腐蚀性和均匀且致密的水合金属氧化物。另外，即使将顺序颠倒，并在第二段涂布之后进行第一段处理，也不可能获得优于通过第二段涂布本身所获得的效果。

因此，重要的是，在用磷酸化合物和/或有硼酸化合物处理的表面上形成水合金属氧化物层，并且只要取得了该结构，还可能同时或顺序地进行第一段处理和第二段涂布；然而，优选的是先进行第一段处理，然后进行第二段涂布，从而保证取得所述的结构。

下面，将对第一段处理进行解释。

借助将磷酸化合物和/或硼酸化合物添加至其中已悬浮细小-金属状金属基材的极性有机溶剂的悬浮液中，而进行用磷酸化合物和/或硼酸化合物的处理。

考虑到良好的防腐蚀性，分散性和经济因素，磷酸化合物和/或硼酸化合物的用量，以每单位表面积(m^2)细小-片状金属基材 P_2O_5 和/或 B_2O_3 计，优选为0.0001-0.1克，更优选的是0.0002-0.08克，更为优选的是0.0005-0.05克。因此，该处理的用量应根据细小-片状金属基材的单位表面积来确定；即，当粒径大时用量少，而如果粒径小的话用量就大。

当利用磷酸化合物和硼酸化合物水溶液时，优选的是，确定水量，以便在考虑随后处理中的用量(所消耗量)的同时不会过量，并且细小-片状金属基材原料的表面粗糙度不增加。另外，在与随后用于制备细小-片状金属基材悬浮液的极性有机溶剂作为一种溶剂溶解在一起之前，还可能使用磷酸化合物和硼酸化合物与所述水的这些溶剂。总之，

在考虑细小-片状金属基材与磷酸化合物和硼酸化合物的亲合性和相容性的同时，适当地选择所用的极性有机溶剂。

用于本发明的磷酸化合物的例子包括：磷酸，正磷酸，偏磷酸，三聚磷酸，次磷酸，亚磷酸，其各种多磷酸盐，具有至少一个羟基的其各种磷酸盐，有机酸磷酸酯（例如，甲酸磷酸，丁基酸磷酸，二丁基酸磷酸，单丁基酸磷酸，2-乙基己基酸磷酸，二-2-乙基己基酸磷酸，异癸酸磷酸，二异癸基酸磷酸，等等），有机酸亚磷酸酯（例如，亚磷酸氢二丁酯等等），2-甲基丙烯酰氧乙基酸磷酸，羟基乙二膦酸 $\{\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\}$ ，磷酸二[2-(N-丙基全氟辛基磺酰氨基)乙基]酯，全氟烷基乙基磷酸酯（例如， $(\text{Rf}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2, (\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{OH}))$ ，其特征不在于Rf表示 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{6-17}$ 的全氟化烷基。在上述磷酸化合物中，术语“酸性”和“酸”表示：如磷酸化合物具有至少一个羟基基团。另外，通过选择适当的有机酯基团作为磷酸化合物的连接基团，可能增加与用于随后反应中的极性有机溶剂的亲合性。

用于本发明的硼酸化合物的例子包括：硼酸，硼酸铵，偏硼酸，偏硼酸锂，偏硼酸铵，连二硼酸，连二硼酸铵，等等。

本发明高度防腐蚀、细小-片状金属颜料的处理可通过磷酸化合物，通过硼酸化合物或通过磷酸和硼酸化合物等等进行，只要实现了本发明的目的就行。

在完成所述处理之后，能够使用悬浮液本身或通过过滤回收的固体部分，从而进行随后的第二段涂料反应。

下面，将对第二段涂料反应进行解释。

就使用金属基材而言，优选的是，通过溶胶-凝胶法完成水合金属氧化物涂层；其中，优选将金属醇盐用作进行水解的金属化合物的方法。

通过第一段处理反应获得的悬浮液本身可以使用；或者可将借助过滤回收的固体部分再次分散于极性有机溶剂中，所述有机溶剂可以与第一段处理反应的相同或不同，从而制备悬浮液。通过添加金属化

合物和水解所需预定量的水，而形成要求存在催化剂的第二段涂布。有可能使用用于水解的酸性催化剂；然而，对于形成均匀和致密处理的涂布层，优选铵化合物和/或氨基-化合物。利用碱性催化剂是本发明所特有的。

考虑到耐腐蚀性和经济因素，根据本发明的金属醇盐或者其它的金属化合物的用量，以每单位表面积 (m^2) 细小-片状金属基材的 SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 和 SnO_2 计，优选为 0.01-1.0 克，更优选的是 0.02-0.8 克，更为优选的是 0.05-0.5 克。

对于形成本发明的高度防腐蚀、细小-片状金属颜料而言，用于水合金属氧化物的金属的例子包括：硅，铝，锆，钛，和锡，作为水合金属氧化物其是透明的。这些水合金属氧化物可以是一种金属的氧化物，或两种或者多种金属的复合氧化物；然而，考虑到其高透明性，其低折射率和原料的低成本，特别优选的是水合二氧化硅。

此外，还可能形成包含一种或多种水合金属氧化物的多-层水合金属氧化物层。在该阶段使用的原料的例子包括金属醇盐和有机酸盐。

用于本发明的硅醇盐的具体例子包括：例如硅酸四甲氧基酯，硅酸四乙氧基酯，硅酸四丙氧基酯，硅酸四异丙氧基酯，硅酸四丁氧基酯，硅酸四戊氧基酯，硅酸四己氧基酯，所谓的硅烷偶联剂（例如，带有烷基的硅酸烷氧基酯，带有氨基烷基的硅酸烷氧基酯，带有缩水甘油烷基的硅酸烷氧基酯，等等）。其中每一种可以单独使用或结合使用。当利用硅烷偶联剂时，可设计希望的表面改性。

铝醇盐的具体例子包括：例如三乙氧基铝，三异丙氧基铝，三仲丁氧基铝，乙基乙酸二异丙氧基铝，等等。

烷氧基锆的具体例子包括：例如四乙氧基锆，四正丙氧基锆，四异丙氧基锆，四正丁氧基锆，等等。

烷氧基钛的具体例子包括：例如四乙氧基钛，四正丙氧基钛，四异丙氧基钛，四正丁氧基钛，等等。

烷氧基锡的具体例子包括：例如四乙氧基锡，四异丙氧基锡，等等。

作为用于第二段涂布反应的极性有机溶剂，优选使用构成金属醇盐的醇。

除了起借助溶胶-凝胶法使金属醇盐水解的催化剂作用以外，能够在第二段涂布反应中用作碱性催化剂的铵化合物和/或氨基化合物还可以用来形成水合金属氧化物的均匀且致密的涂层。

用于本发明的铵化合物的具体例子包括：例如氨，碳酸铵，磷酸铵，乙酸铵，草酸铵，尿素，等等；并且氰基化合物的具体例子包括：例如硅酸 γ -氨基丙基三乙氧基酯，三乙醇胺，二乙醇胺，及其盐。在这些溶剂中，硅酸 γ -氨基丙基三乙氧基酯等将上述硅醇盐和氨基成分的两种作用结合在同一分子中，因此，对其进行适当选择以获得希望的性能。

考虑到反应速率，防腐蚀性 and 所涂布水合金属氧化物的用量等等，这些碱性催化剂即铵和/或氨基化合物的用量，以1摩尔金属醇盐化合物计优选为0.01-100摩尔，尤其优选的是0.1-30摩尔。

可以采用下列方法的任一种，在所述溶胶凝胶法中添加水：(1)在添加金属醇盐溶液之前，将水解所需的水量添加至借助第一段处理反应所获得的悬浮液中，(2)分别添加水和金属醇盐，并同时添加至借助第一段处理反应所获得的悬浮液中，和(3)在添加水之前，将金属醇盐添加至借助第一段处理反应所获得的悬浮液中。

更确切地说，在第一段处理之后，对于悬浮液可以采用如下方法：
a. 添加预定量的水和催化剂，然后添加溶解于极性有机溶剂中而单独制得的金属醇盐溶液，
b. 添加单独制备的催化剂和预定量水的水溶液，再添加单独且同时溶解于极性有机溶剂中而单独制备的金属醇盐溶液，以及
c. 在添加单独提供的催化剂和预定量的水之前，添加预定量的金属醇盐。

在这些方法中，当水解反应速度较高时，其中同时单独地添加水和金属醇盐溶液的方法是优选的，以便能够避免在水解反应期间过剩水情况。

优选高反应温度，以便增加水解反应的速度；然而，考虑到所用

极性有机溶剂的沸点等等，应适当地确定反应温度。当在沸点附近进行操作时，可利用冷凝器对溶液进行冷却并回流。

因此，根据本发明的高度防腐蚀、细小-片状金属颜料，可通过过滤，分离和干燥由第二段处理获得的极性有机溶剂悬浮液的固体部分而获得。

根据待得到的高度防腐蚀、细小-片状金属颜料的透明度，达到处理层之下细小-片状金属基材的光量，在其上的反射光量，希望的彩色性能等等，来确定磷酸化合物或硼酸化合物的处理以及形成水合金属氧化物层的不同种类水合金属氧化物的结合；

其中优选的是，在用磷酸化合物和/或硼酸化合物处理过的细小-薄片状金属基材的表面上形成通过硅醇盐的水解而产生的水合二氧化硅层。

根据本发明的高度防腐蚀、细小-片状金属颜料具有良好的防腐蚀性，甚至当在pH 1.8的热盐酸水溶液中搁置2小时时，也很少产生氢气。

在本说明书中使用的术语“水合二氧化硅”，表示其中通常存在二氧化硅，二氧化硅水合物和羟基连接的二氧化硅以及其它连接状态的化合物。同样地，在包括权利要求书的说明书中使用的术语“水合金属氧化物”表示：如通过干燥，以及如果需要煅烧水解金属盐和金属化合物如金属醇盐等等所获得的化合物，以及其中通常存在金属氧化物，金属氧化物的水合物和羟基连接的金属以及其它连接状态的化合物。

本发明的高度防腐蚀、细小-片状金属颜料主要用作具有金属光泽，特别是用于色漆，油墨，塑料等等具有光亮度的颜料。由于它们可以水体系或粉末体系使用，因此，考虑到环境以及改善工作环境，作为粉末涂料以及作为水性色漆和油墨，它们是特别优选的。取决于其的预定的用途，这些高度防腐蚀、细小-片状金属颜料可用来进行：例如作为汽车色漆应用所需的耐光性，耐水性和耐候性处理（例如根据JP(A)Sho. 63-130673，JP(A)Hei. 1-292067，等等），例如在涂料和印刷领域所需的高平面取向性能（漂浮）的处理（例如根据

JP(A)2001-106937, 日本专利申请JPA Hei. 11-347084, 等等), 用于水性色漆或油墨的水性处理(例如根据JP(A)8-283604, 等等), 用于改善分散性的硅处理和用于改善在化妆品领域中应用的疏水性和疏油性的氢聚硅氧烷处理, 当用作树脂时用于焊接-线路防护的表面处理(例如根据JP(A)Hei. 3-100068), 以及用于改善分散性的各种处理。

在本发明中, 高度防腐蚀, 细小-片状金属颜料, 对于如下所述根据本发明的具有金属光泽的、新颖光干涉彩色颜料的基料是不可缺少的并且是必须的; 并且如上所述的两个处理阶段不仅给细小-片状金属基材赋予了高度的防腐蚀性, 而且, 它们对于取得随后在其面层上形成的致密且均匀的水合金属氧化物层也是十分重要的。即, 仅仅形成通过如上所述的处理获得的高度防腐蚀层, 就可能通过湿处理方法通过随后的水合金属氧化物涂层方法, 并容易在防腐蚀层的面层上涂布水合金属氧化物。

在下文中, 将描述基于本发明的高度防腐蚀、细小-片状金属颜料并且通过包含一层或多层的水合金属氧化物另外的二次涂布而获得的、本发明的具有金属光泽的光干涉彩色颜料(权利要求16-21)。在本发明中, 在防腐蚀、细小-片状金属表面上水合金属氧化物的辅助涂层也可借助汽相方法(化学蒸汽淀积(CVD)和物理汽相淀积(PVD))以及溶胶-凝胶法来形成; 然而, 优选的是, 使用湿处理方法, 与汽相方法和溶胶-凝胶法相反, 湿处理方法对于原料和生产设备没有任何限制, 并且对于大量的应用易于操纵简单的过程。

本发明的主要特征在于, 在该阶段, 由于优异的防腐蚀性, 能够采用所谓的湿处理方法。

用于产生光干涉色彩、构成水合金属氧化物的辅助涂层的金属不仅包括钛, 铝, 锆, 锡, 锌, 铁, 铬和钴, 而且还包括硅, 硼等等。适当地选用具有透明性的钛, 锆, 锡, 锌, 硅, 硼, 等等的水合金属氧化物和具有彩色透明性的铁, 铬, 钴, 等等的水合金属氧化物。在这些金属中, 考虑到其高折射率, 钛是优选的; 考虑到具有其固有颜色的光干

涉色，铁是优选的。

通过利用水溶性金属盐以及溶胶-凝胶法本身，或者与如下多层涂层结合(即，作为水合复合金属氧化物)可获得本发明的具有金属光泽的光干涉彩色颜料；所述多层涂层有：其特征在于各层材料改变的多层涂层(例如按水合二氧化钛-水合氧化铁的顺序，等等)，其特征在于具有高折射率的水合金属氧化物层(这类涂层代表性的例如是水合二氧化钛，水合氧化锆，等等)与具有低折射率的水合金属氧化物层(例如水合氧化铝，水合二氧化硅，水合氧化硼，等等)交替的多层涂层。

当用于本发明时，湿处理方法的定义已在前面给出，更确切地说，在含水体系中，所述方法在于：

(1)在中性水解的情况下，选择所希望的水溶性金属盐(例如硝酸盐，磷酸盐，氯化物，乙酸盐，等等)和预先确定规定量的水溶液，同时单独地制备碱性溶液，将其滴入高度防腐蚀、细小-片状金属颜料的悬浮液中，所述悬浮液是预先获得的原料，然后，保持预先决定的pH，形成水解层，再进行洗涤，过滤，干燥以及如果希望的话煅烧；

(2)在热水解的情况下，将预定量的、希望的水溶性金属盐添加至高度防腐蚀、细小-片状金属颜料的悬浮液中，所述悬浮液是预先获得的原料，然后进行加热，形成水解层，再进行洗涤，过滤，干燥并且如果希望的话进行煅烧。

此外，作为中性水解(1)方法的变更，也可提及替代碱性水溶液而使用通过加热而产生碱性的乙酰基酰胺(acetoamide)和尿素的方法，(所谓的“均匀沉淀方法”)。因此，通过对非强制性水溶性金属盐的选择，将其单独使用或结合使用，并且改变其引入悬浮液中的时间，可获得具有金属光泽的光干涉彩色颜料，所述颜料是本发明的目标。

更准确地说，本发明的具有金属光泽的光干涉彩色颜料可通过如下方法制备：在单一水合金属氧化物涂层的情况下，借助条件下的中和水解或借助热水解，通过选择用于水合金属氧化物涂层的一种水溶性金属盐，所述金属如钛，锆，锡，锌，铁，铬，钴，等等；在复合

金属涂层的情况下，借助中和水解或借助热水解，通过将用于涂布水合复合金属氧化物的多种金属盐进行混合；或者在多层涂层的情况下，通过顺序添加用于涂布水合金属氧化物顺序的层的不同的金属盐；然后进行洗涤，过滤，干燥并且如果希望的话进行煅烧而制备。

当根据本发明形成带有交替层的多层涂层时，以同样的方法，交替地将形成相对高折射率层(前面提及的)和低折射率层(前面提及的)的金属盐的水溶液滴入原料即高度防腐蚀、细小-片状金属颜料的悬浮液中，并顺序地涂布其水合物。当在各层界面处光的反射/透射被交替控制光学厚度的交替的多层涂层重复时，通过光干涉的累积，改善了通过形成交变层多层涂层而获得的、具有金属光泽的、光干涉彩色颜料的色度(详细情况参见W098/53011)。通过形成交变层多层涂层而获得的、具有金属光泽的、光干涉彩色颜料具有高的色度，该色度通过利用单一金属、具有高折射率的单一水合金属氧化物涂层是不能得到的。

在本发明中，如果水合二氧化钛包括在光干涉彩色层的组成元素中的话，通过利用锡化合物或其它金红石试剂，有可能将其变成金红石-型，以便增加水合二氧化钛结晶的折射率。通过改变成金红石-型二氧化钛，改善了彩色性能。

通过本发明获得的具有金属光泽的光干涉彩色颜料将产生所谓的颜色移动效果(其特征在于随观测角度观察到的颜色将改变)，即将金属的固有颜色(主色)和光干涉颜色相结合，这是因为防层是均匀且致密的，并且涂布在其表面上的高折射率水合金属氧化物具有高的均匀性和致密性。

在这些光干涉彩色层中，可包括超细颗粒的已知的彩色或黑色无机和有机颜料，从而生产出：在产生光干涉颜色的同时，保持这些颜料固有色彩(主色)、具有金属光泽的光干涉彩色颜料。通过采用易于操作的湿处理方法，上述情况将变成可能，这使之可能将这些颜料扩展至各种色域，并且拓宽其应用范围。

通过进行不同的辅助表面处理，根据本发明获得的、具有金属光

泽的、金属光泽光干涉彩色颜料满足了这些处理的应用所要求的质量。例如，所述颜料进行：例如作为汽车色漆应用所需的耐光性，耐水性和耐候性处理（例如根据JP(A)Sho. 63-130673, JP(A)Hei. 1-292067, 等等），例如在涂料和印刷领域中所需的高度多取向性能（漂浮）的处理（例如根据JP(A)2001-106937, 日本专利申请JPA Hei. 11-347084, 等等），用于水性色漆或油墨的水性处理（例如根据JP(A)8-283604, 等等），用于改善分散性的硅处理和用于改善在化妆品领域中应用的疏水性和疏油性的氢聚硅氧烷处理，当用作树脂时用于焊接-线路防护的表面处理（例如根据JP(A)Hei. 3-100068），以及用于改善分散性的各种处理。

在下文中，将描述通过本发明制备的、高度防腐蚀、细小-片状金属颜料和将其用作原料、具有金属光泽的光干涉彩色颜料的应用。根据本发明获得的、具有金属光泽的、高度防腐蚀、细小-片状金属颜料和光干涉彩色颜料可用于各种应用中，如应用于色漆，油墨，树脂组合物，化妆品，等等中。其具体的例子将在下面给出。尽管没有特别的描述，但在下面实施例中使用的、根据本发明的具有金属光泽的、高度防腐蚀、细小-片状金属颜料和光干涉彩色颜料包括通过进行上述各种处理制得的产品。

-用于色漆

在色漆中使用的例子有：有机溶剂型色漆，NAD色漆，水性色漆，乳胶漆，胶态色漆和粉末涂料。本发明的颜料可以1-100%重量的比例混入作为固体部分的漆用树脂中。优选1-70%重量的比例。特别优选的比例为1-20%重量。为改善分散性，在本发明中，颜料的表面可用硅烷偶联剂和钛偶联剂进行处理。在本发明中，用于色漆的树脂成分的例子是：丙烯酸酯树脂，醇酸树脂，不饱和聚酯树脂，氨基树脂，三聚氰胺树脂，聚氨酯树脂，环氧树脂，聚酰胺树脂，酚醛树脂，纤维素树脂，乙烯基树脂，有机硅树脂，氟树脂，等等。这些树脂可以单独使用或两种或多种结合使用。

在水性色漆中，可以列举的有：包含通过丙烯酸酯三聚氰胺树脂

的交联树脂的乳液型树脂。

混合物和掺和物的例子包括：混合颜料，有机颜料，无机颜料，防流挂剂，粘性调节剂，防沉降剂，交联促进剂，固化剂，流平剂，消泡剂，增塑剂，防腐剂，抗真菌剂，紫外线稳定剂，填料，等等。混合颜料的例子是二氧化钛，碳酸钙，粘土，滑石，硫酸钡，白炭黑，氧化铬，氧化锌，硫化锌，锌粉，金属粉末颜料(如，薄铝片，彩色薄铝片，不锈钢薄片，钛薄片，等等)，铁黑，黄色氧化铁，氧化铁红，铬黄，炭黑，钼橙，普鲁士蓝，群青，镉型颜料，荧光颜料，可溶性偶氮染料，不溶性偶氮染料，缩合的偶氮染料，酞菁颜料，缩合的多环颜料，复合氧化物颜料，石墨，云母(例如，白云母，金云母，合成云母，氟四硅云母，等等)，金属氧化物涂布的云母(例如，二氧化钛涂布的云母，(水合)氧化铁涂布的云母，用氧化铁和二氧化钛涂布的云母，用低级二氧化钛涂布的云母)，金属氧化物涂布的石墨(例如，二氧化钛涂布的石墨，等等)，细小-片状氧化铝，金属氧化物涂布的氧化铝(例如二氧化物涂布的氧化铝，氧化铁涂布的细小-片状氧化铝， Fe_2O_3 涂布的细小-片状氧化铝， Fe_3O_4 涂布的细小-片状氧化铝，光干涉色金属氧化物涂布的细小-片状氧化铝，等等)，MIO，金属氧化物涂布的MIO，金属氧化物涂布的二氧化硅薄片，金属氧化物涂布的氧化铝，称之为光学效应颜料的金属氧化物涂布的玻璃薄片，光致变色颜料，热变色颜料，称之为功能颜料的全息颜料，等等。通过对这些和其它颜料的组合，能够改善新颖的色调和色度。这些色漆可应用于木材，塑料，金属板，玻璃，陶瓷，纸张，薄膜，片材，用于LCD反光板的半透明薄膜，等等。用于色漆的例子包括：汽车，建筑物，海上道管，家用电器，罐头食品，工业设备，交通标志，塑料，日用商品，等等。

涂膜结构的例子例如有：依次用底涂层，中间涂层，包含本发明颜料的层和透明层进行涂布的薄膜，和依次有底涂层，包含本发明颜料的中间涂层和透明层的结构，等等；然而，涂膜的结构并不局限于此。

所述涂膜形成方法的例子是：一次涂布/一次烘烤，两次涂布/一次烘烤，两次涂布/两次烘烤，三次涂布/一次烘烤，三次涂布/两次烘

烤，三次涂布/三次烘烤。涂布方法的例子包括：静电涂布，喷涂，无空气涂布，辊涂，浸涂，等等。

-用于印刷油墨

用于印刷油墨的例子包括：凸版印刷油墨，平版印刷油墨，凹版印刷油墨，用于金属板的油墨，照射可固化油墨，UV油墨，EB油墨，flexo油墨，丝网印刷油墨，胶印油墨，凹印油墨，等等以及其水性油墨，等等。本发明的颜料可以1-100%重量的比例混入在油墨中作为固体部分的树脂中。优选1-70%重量的比例。特别优选的比例为1-20%重量。在本发明中，颜料的表面可用硅烷偶联剂和钛偶联剂等等进行处理。树脂成分的例子包括例如：松香马来树脂，马来树脂，醇酸树脂，聚酰胺树脂，酚醛树脂，石油树脂，聚氨酯树脂，环氧树脂，丙烯酸酯树脂，丁缩醛树脂，三聚氰胺树脂，环氧树脂，氯乙烯树脂，偏二氯乙烯树脂，纤维素树脂，乙烯基树脂，不饱和聚酯树脂，纤维素树脂，等等。这些树脂可以单独使用或两种或多种结合使用。

混合物的例子包括：混合颜料，有机颜料，无机颜料，和添加剂例如清漆，还原剂，复合剂(compounders)，超级(ultra)清漆，胶凝剂，干燥促进剂，抗氧化剂，油墨转移至nack的防止剂，润滑剂，表面活性剂，等等。另外的例子包括：流挂防止剂，粘性调节剂，防沉降剂，交联剂，固化剂，流平剂，消泡剂，增塑剂，防腐剂，抗真菌剂，紫外线稳定剂，填料，等等。

混合颜料的例子是增量颜料；沉淀硫酸钡；沉淀碳酸钙；砷土白；碳酸镁和白炭黑；白色颜料如二氧化钛，氧化锌，等等；黑色颜料如炭黑；黄色颜料如铬黄，二重氮黄，汉撒黄；红色颜料如亮洋红6B，色淀红C，永久红F5R，若丹明色淀，等等；蓝色颜料如酞菁蓝，维多利亚蓝色淀，普鲁士蓝；橙色颜料如铬朱红，二重氮橙；绿颜料如酞菁绿，等等；紫色颜料如甲基紫色淀，二噁嗪紫，等等；其它的颜料如异二氢吲哚酮(isoindolinone)，苯并咪唑啉，稠合的偶氮，喹吖啶(quinacdrine)，等等；复合氧化物颜料；石墨；云母(如，白云母，金云母，合成云母氟四价硅云母，等等)；金属氧化物涂布的云母(如二氧化钛涂布的云母，二

氧化钛涂布的云母, (水合)氧化铁涂布的云母), 用氧化铁和二氧化钛涂布的云母, 用低级二氧化钛涂布的云母); 金属氧化物涂布的石墨(例如, 二氧化钛涂布的石墨, 等等); 细小-片状氧化铝; 金属氧化物涂布的氧化铝(例如二氧化物涂布的氧化铝, 氧化铁涂布的细小-片状氧化铝, Fe_2O_3 涂布的细小-片状氧化铝, Fe_3O_4 涂布的细小-片状氧化铝, 光干涉色金属氧化物涂布的细小-片状氧化铝, 等等); MIO; 金属氧化物涂布的MIO; 金属氧化物涂布的二氧化硅薄片; 金属氧化物涂布的氧化铝; 称之为光学效应颜料的金属氧化物涂布的玻璃薄片; 光致变色颜料; 热变色颜料, 称之为功能颜料的全息颜料, 等等。这些油墨可印刷于木材, 塑料, 金属板, 玻璃, 陶瓷, 纸张, 瓦楞纸板, 薄膜, 片状罐头食品, 用于LCD反光板的半透明薄膜, 等等。当本发明的颜料与这些颜料相结合时, 将显现出新的色调和颜色。根据本发明的颜料尤其适合于: 防止证券, 票据, 客票, 等等的仿造, 这是因为其颜色移动效应所致(色调随观察角度而改变)。

此外, 当用于印刷油墨中时, 特别优选的是, 对本发明获得的、具有金属光泽的光干涉彩色颜料进行高平面取向处理(上述的)。经受所述表面处理的颜料可与各种印刷油墨混合, 并用于胶版印刷, 照相凹版印刷, 丝网印刷, 紫外线固化印刷, 以及浮雕和平版印刷。特别是, 经受高平面取向处理的颜料作为油墨的应用将使印刷表面上光干涉色彩色和通过改变视角所致的颜色移动效应得以改善, 并且可制备用于防止仿造的印刷。

-用于塑料

在本发明中, 当包括在塑料中时, 颜料可直接与树脂混合, 或先制成片料后再混合, 然后通过挤塑, 压塑, 吹塑等等制成各种模制品。关于树脂元件, 可使用聚烯烃-基热塑性树脂以及环氧-基、聚酯-基和聚酰胺(耐纶)-基热塑性树脂。少量的颜料能足以有效地产生具有本发明金属光泽的、光干涉彩色颜料的彩色效应, 例如, 当形成多层塑料瓶时, 通过在外层树脂中掺入所述颜料, 瓶子的外观将能够有效地显现。尤其优选的是, 已进行辅助的取向平面处理的、本发明获得的颜

料, 其中, 所述颜料具有良好的着色性能。当然, 有可能使用与本发明相关的金属光泽、光干涉彩色颜料, 在其上已进行了焊接-线路防护处理(如, 密封, 等等)。另外, 根据本发明获得的具有金属光泽的、高度防腐蚀、细小-片状金属颜料和光干涉彩色颜料也可与其它颜料结合使用。可与本发明的颜料结合使用的颜料的例子包括: 二氧化钛, 碳酸钙, 粘土, 滑石, 硫酸钡, 白炭黑, 氧化铬, 氧化锌, 硫化锌, 锌粉, 金属粉末颜料(如, 薄铝片, 彩色薄铝片, 不锈钢薄片, 钛薄片, 等等), 铁黑, 黄色氧化铁, 氧化铁红, 铬黄, 炭黑, 钼橙, 普鲁士蓝, 群青, 镉型颜料, 荧光颜料, 可溶性偶氮染料, 不溶性偶氮染料, 缩合的偶氮染料, 酞菁颜料, 缩合的多环颜料, 复合氧化物颜料, 石墨, 云母(例如, 白云母, 金云母, 合成云母, 氟四价硅云母, 等等), 金属氧化物涂布的云母(例如, 二氧化钛涂布的云母, (水合)氧化铁涂布的云母, 用氧化铁和二氧化钛涂布的云母, 用低级二氧化钛涂布的云母), 金属氧化物涂布的石墨(例如, 二氧化钛涂布的石墨, 等等), 细小-片状氧化铝, 金属氧化物涂布的氧化铝(例如二氧化物涂布的氧化铝, 氧化铁涂布的细小-片状氧化铝, Fe_2O_3 涂布的细小-片状氧化铝, Fe_3O_4 涂布的细小-片状氧化铝, 光干涉色金属氧化物涂布的细小-片状氧化铝, 等等), MIO, 金属氧化物涂布的MIO, 金属氧化物涂布的二氧化硅薄片, 金属氧化物涂布的氧化铝, 称之为光学效应颜料的金属氧化物涂布的玻璃薄片, 光致变色颜料, 热变色颜料, 称之为功能颜料的全息颜料, 等等。

-用于化妆品

用于化妆品的例子包括: 化妆, 护发品, 化妆品填充料, 等等, 例如, 所述颜料可用于凝胶, 口红, 粉底(foundation)(包括乳剂, 液体, 油-型乳剂, 等等), 面颊胭脂, 染眉毛油, 指甲油, 眉笔, 眼影膏, 眼线膏, 毛发产品, 等等。它们可以1-100%重量的比例使用, 例如, 对于粉底为1-50%重量, 对于眼影膏为1-80%重量, 对于口红为1-40%重量, 对于指甲油为0.1-20%重量。

在下面将给出混合组分的例子。混合颜料的例子包括: 二氧化钛,

碳酸钙, 粘土, 滑石, 硫酸钡, 白炭黑, 氧化铬, 氧化锌, 硫化锌, 锌粉, 金属粉末颜料(如, 薄铝片, 彩色薄铝片, 不锈钢薄片, 钛薄片, 等等), 铁黑, 黄色氧化铁, 氧化铁红, 铬黄, 炭黑, 钼橙, 普鲁士蓝, 群青, 镉型颜料, 荧光颜料, 可溶性偶氮染料, 不溶性偶氮染料, 缩合的偶氮染料, 酞菁颜料, 缩合的多环颜料, 复合氧化物颜料, 石墨, 云母(例如, 白云母, 金云母, 合成云母, 氟四价硅云母, 等等), 金属氧化物涂布的云母(例如, 二氧化钛涂布的云母, (水合)氧化铁涂布的云母, 用氧化铁和二氧化钛涂布的云母, 用低级二氧化钛涂布的云母), 金属氧化物涂布的石墨(例如, 二氧化钛涂布的石墨, 等等), 细小-片状氧化铝, 金属氧化物涂布的氧化铝(例如二氧化物涂布的氧化铝, 氧化铁涂布的细小-片状氧化铝, Fe_2O_3 涂布的细小-片状氧化铝, Fe_3O_4 涂布的细小-片状氧化铝, 光干涉色金属氧化物涂布的细小-片状氧化铝, 等等), MIO , 金属氧化物涂布的 MIO , 金属氧化物涂布的二氧化硅薄片, 金属氧化物涂布的氧化铝, 称之为光学效应颜料的金属氧化物涂布的玻璃薄片, 光致变色颜料, 热变色颜料, 称之为功能颜料的全息颜料, 绢云母, 碳酸镁, 硅石, 沸石, 羟磷灰石, 氧化铬, 钛酸钴, 玻璃珠, 尼龙珠, 硅树脂珠, 等等。

有机颜料的例子包括红2, 3, 102, 104, 105, 106, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 213, 214, 215, 218, 219, 220, 221, 223, 225, 226, 227, 228, 230-1, 230-2, 231, 232, 405 ; 黄4, 5, 201, 202-1, 202-2, 203, 204, 205, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407; 绿3, 201, 202, 204, 205, 401, 402 ; 蓝1, 2, 201, 202, 203, 204, 205, 403, 404 ; 橙201, 203, 204, 205, 206, 207, 401, 402, 403 ; 棕 201; 紫 201, 401 ; 黑401。

自然色的例子包括: 萨罗黄, 洋红, β -叶红素, 木槿色, 辣椒素, 胭脂红酸, 紫胶酸, gurcumin, 核黄素, 紫草醌, 等等。另外, 其它组分的例子包括: 脂油, 蜡, 表面活性剂, 氧化抑制剂, 紫外线吸收剂, 维生素, 激素, 角鲨烷, 液体石蜡, 棕榈酸, 硬脂酸, 蜂蜡, 肉豆蔻酸肉豆蔻基酯等等的碳氢化合物, 丙酮, 甲苯, 醋酸丁酯, 乙酸酯等等的溶剂, 抗氧化剂,

防腐剂，多元醇，香料等等。通过将本发明的颜料与这些颜料和组分相结合，能够发现新效应的颜色和功能。

当用于化妆品时，根据本发明的颜料可例如用于密实饼，乳膏，口红，等等中；然而，当用于其特征在于颜色是特别重要的化妆时，它们是特别有效的。当然，有可能使用与本发明相关的、具有金属光泽的光干涉彩色颜料，对其已进行了表面处理(上述的)。

-其它应用

本发明的颜料可与用于复印机等彩色色调剂结合使用，例如，当它用作复印机的彩色色调剂时，将取得色彩移动效应，由此能够取得防止仿造的作用。

实施例

在下文中，借助参考实施例和对比例，将对本发明进行更详细的描述，然而，这些并不构成对本发明的限定。

实施例1

高度防腐蚀细小-片状金属颜料的制备

1-a)利用磷酸化合物的处理：SS5588(P)

将1g磷酸(85 %)添加至其中78.2克铝粉浆试样{Sparkle银SS5588(由Silberline制造，有效成分：64 %，D50：约18微米)}分散于500 ml丙酮中并在室温搅拌30分钟的悬浮液中。其后，对悬浮液进行过滤并用丙酸进行洗涤，重复该操作一次；然后，过滤固体部分，并获得用磷酸化合物(SS5588(P))处理的细小-片状金属。将试样中获得的SS5588 (P)用于下面的涂层中。

1-b)水合二氧化硅涂层： SiO_2 /SS5588(P)

在装有回流冷凝器和搅拌器的圆底烧瓶中，将步骤1-a)获得的、用磷酸化合物处理的、细小-片状金属(SS5588(P))悬浮于750毫升乙醇中。在添加200克水和20克28%的氨水溶液之后，将悬浮液加热至65℃。然后，在搅拌下，慢慢地将用76毫升乙醇稀释的60克四乙氧基硅烷的溶液添加至悬浮液中。在65℃对该反应混合物搅拌20小时，然后从母液进行过滤，用乙醇进行洗涤并干燥，最终获得了高度防腐蚀、细小-

片状金属颜料($\text{SiO}_2/\text{SS5588(P)}$)。

实施例2

高度防腐蚀细小-片状金属颜料的制备

2-a) 利用磷酸化合物的处理: 550N(P)

将5g单异癸基酸磷酸添加至其中76克铝粉浆试样{550N(由Showa Aluminum Co., Ltd. 制造, 有效成分: 65.8 %, D50: 约19微米)}分散于500 ml丙酮中并在室温搅拌30分钟的悬浮液中。其后, 对悬浮液进行过滤并用丙酸进行洗涤, 重复该操作一次; 然后, 过滤固体部分, 并获得用磷酸化合物(550N(P))处理的细小-片状金属。将试样中获得的550N(P)用于下面的涂层中。

2-b) 水合二氧化硅涂层: $\text{SiO}_2/550\text{N(P)}$

在装有回流冷凝器和搅拌器的圆底烧瓶中, 将步骤2-a)获得的、用磷酸化合物处理的铝(550N(P))悬浮于750毫升乙醇中。在添加200克水和20克28%的氨水溶液之后, 将悬浮液加热至65℃。然后, 在搅拌下, 将用76毫升乙醇稀释的60克四乙氧基硅烷的溶液添加至悬浮液中。在65℃对该反应混合物搅拌20小时, 然后从母液进行过滤, 用乙醇进行洗涤并干燥, 最终获得了高度防腐蚀、细小-片状金属颜料($\text{SiO}_2/550\text{N(P)}$)。

实施例3

高度防腐蚀细小-片状金属颜料的制备

3-a) 利用磷酸化合物的处理: SL 800(P)

将5g单异癸基酸磷酸添加至其中66.3克铝粉浆试样{SL 800(由Showa Aluminum Co., Ltd. 制造, 有效成分: 75.4%, D50: 约18微米)}分散于500 ml丙酮中并在室温搅拌30分钟的悬浮液中。其后, 对悬浮液进行过滤并用丙酸进行洗涤, 重复该操作一次; 然后, 过滤固体部分, 并获得用磷酸化合物(SL 800(P))处理的细小-片状金属。将试样中获得的SL 800(P)用于下面的涂层中。

3-b) 水合二氧化硅涂层: $\text{SiO}_2/\text{SL800(P)}$

在装有回流冷凝器和搅拌器的圆底烧瓶中, 将步骤3-a)获得的、

用磷酸化合物处理的铝(SL 800(P))悬浮于750毫升乙醇中。在添加200克水和20克28%的氨水溶液之后,将悬浮液加热至65℃。然后,在搅拌下,将用76毫升乙醇稀释的60克四乙氧基硅烷的溶液添加至悬浮液中。在65℃对该反应混合物搅拌18小时,然后从母液进行过滤,用乙醇进行洗涤并干燥,最终获得了高度防腐蚀、细小-片状金属颜料($\text{SiO}_2/\text{SL800(P)}$)。

实施例4

高度防腐蚀细小-片状金属颜料的制备

4-a)利用磷酸化合物的处理:5422NS(P)

将1g磷酸(85%)添加至其中66.4克铝粉浆试样{5422NS(由Toyo Aluminum Co., Ltd. 制造,有效成分:75.3%, D50: 约20微米)}分散于500 ml丙酮中并在室温搅拌30分钟的悬浮液中。其后,对悬浮液进行过滤并用丙酸进行洗涤,重复该操作一次;然后,过滤固体部分,并获得用磷酸化合物(5422NS(P))处理的细小-片状金属。将试样中获得的5422NS(P)用于下面的涂层中。

4-b)水合二氧化硅涂层: $\text{SiO}_2/5422\text{NS(P)}$

在装有回流冷凝器和搅拌器的圆底烧瓶中,将步骤4-a)获得的、用磷酸化合物处理的铝(5422NS(P))悬浮于750毫升乙醇中。在添加200克水和20克28%的氨水溶液之后,将悬浮液加热至65℃。然后,在搅拌下,将用76毫升乙醇稀释的60克四乙氧基硅烷和2克 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷的溶液添加至悬浮液中。在65℃对该反应混合物搅拌18小时,然后从母液进行过滤,用乙醇进行洗涤并干燥,最终获得了高度防腐蚀、片状金属颜料($\text{SiO}_2/5422\text{NS(P)}$)。

实施例5

高度防腐蚀细小-片状金属颜料的制备

5-a)利用硼酸化合物的处理:5422NS(B)

将0.3g硼酸添加至其中66.4克铝粉浆试样{5422NS(由Toyo Aluminum Co., Ltd. 制造,有效成分:75.3%, D50: 约20微米)}分散于500 ml丙酮中并在室温搅拌30分钟的悬浮液中。其后,对悬浮液进行过

滤并用丙酸进行洗涤, 重复该操作一次; 然后, 过滤固体部分, 并获得用硼酸化合物(5422NS(B))处理的细小-片状金属。将试样中获得的5422NS(B)用于下面的涂层中。

5-b) 水合二氧化硅涂层: $\text{SiO}_2/5422\text{NS(B)}$

在装有回流冷凝器和搅拌器的圆底烧瓶中, 将步骤5-a)获得的、用硼酸化合物处理的铝(5422NS(B))悬浮于750毫升乙醇中。在添加200克水和20克28%的氨水溶液之后, 将悬浮液加热至65℃。然后, 在搅拌下, 将用76毫升乙醇稀释的60克四乙氧基硅烷和2克 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷的溶液添加至悬浮液中。在65℃对该反应混合物搅拌18小时, 然后从母液进行过滤, 用乙醇进行洗涤并干燥, 最终获得了高度防腐蚀、细小-片状金属颜料($\text{SiO}_2/5422\text{NS(B)}$)。

实施例6

具有金属光泽的、光干涉彩色颜料的制备: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/5422\text{NS(P)}$

将50g 实施例4-b)的高度防腐蚀、细小-片状金属颜料 $\text{SiO}_2/5422\text{NS(P)}$ 悬浮于1升水中并在搅拌下加热至75℃。在用氢氧化钠(32%重量)将pH值保持在1.8的同时, 将50.6克 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 29克/升)滴加至该悬浮液中。然后, 在用氢氧化钠(32%重量)将pH保持在1.8的同时, 将四氯化钛溶液(TiCl_4 , 448克/升)滴加入该悬浮液中。直至达到绿色为止, 反应才结束。由该悬浮液过滤固体部分, 用水进行洗涤, 然后进行干燥并煅烧, 结果得到了具有金属光泽的、光干涉彩色颜料($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/5422\text{NS(P)}$)。由X-射线衍射证实, 涂层的水合钛层是金红石型的。将1重量份该粉末分散于9重量份丙烯酸-改性的硝化纤维素清漆中, 并用涂布机(刮棒涂布机#20)涂布至黑白纸张上。通过用goniospectrophotometer GCMS-3(由Murakami Color Research Laboratory制造)的测量, 显现出了取决于视角的色调变化(色彩移动效应)。测色的结果示于表1中。

(表1)

表1:由goniospectrophotometer测色的结果

入射角/观察角	光泽(L*)	a*	b*	色度y	色调角
45/0	47.07	3.05	-11.82	12.21	284.47
45/10	62.64	0.76	-6.58	6.63	276.63
45/20	90.40	-3.34	2.78	4.34	140.21
45/30	132.64	-8.73	15.32	17.63	119.67
45/40	177.62	-13.28	24.60	27.96	118.37
45/50	182.69	-13.51	23.92	27.47	119.47
45/60	143.38	-10.18	17.57	20.31	120.09
45/70	102.65	-4.73	9.86	10.93	115.63

附注:-色度表示 $a^{*2}+b^{*2}$ 的根值。

-色调角表示 $\text{Tan}^{-1}(b^*/a^*)$ 。

由上表的结果可知,当色彩变更的角度改变时,将以如下方式观察到色调变化:在45/40时27.96的色度和118°的色调角(黄绿色)改变至在45/0时12.21的色度和284°的色调角(红蓝色),由此证实了色彩移动效应。

对比例1

SiO₂/5422NS的预备

将66.4克铝粉浆试样{5422NS(由Toyo Aluminum Co.,Ltd.制造,有效成分:75.3%,D50:约20微米)}分散于500 ml丙酮中,并在室温对悬浮液搅拌30分钟,然后进行过滤,用丙酮进行洗涤,并重复该操作一次;然后,通过过滤获得固体部分。在装有回流冷凝器和搅拌器的圆底烧瓶中,将固体部分悬浮于750毫升的乙醇中。在添加200克水和20克28%的氨水溶液之后,将悬浮液加热至65℃。然后,在搅拌下,将用76毫升乙醇稀释的60克四乙氧基硅烷的溶液添加至悬浮液中。在65℃对该反应混合物搅拌18小时,然后从母液进行过滤,用乙醇进行洗涤并干燥,最终获得了SiO₂/5422NS。

对比例2

TiO₂/SiO₂/5422NS的制备

将对比例1中获得的水合二氧化硅涂布的SiO₂/5422NS粉末50克悬浮于1升水中并在搅拌下加热至75℃。在用氢氧化钠(32%重量)将pH值保持在1.8的同时,将50.6克SnCl₄·5H₂O溶液(SnCl₄·5H₂O, 29克/升)滴加至该悬浮液中。然后,在用氢氧化钠(32%重量)将pH保持在1.8的同时,将四氯化钛溶液(TiCl₄, 448克/升)滴加入该悬浮液中。直至达到绿色为止,反应才结束。由悬浮液过滤固体部分,用水进行洗涤,干燥并进行煅烧。结果得到具有金属光泽的、光干涉彩色颜料:TiO₂/SiO₂/5422NS。由X-射线衍射证实,涂层中的水合二氧化钛是金红石型的。将1重量份该粉末分散于9重量份丙烯酸-改性的硝化纤维素清漆中,并用涂布机(刮棒涂布机#20)涂布至黑白纸张上。利用goniorespectrophotometer GCMS-3(由Murakami Color Research Laboratory制造)测色的结果示于表2中。

(表2)

表2:由goniorespectrophotometer测色的结果

入射角/观察角	光泽(L*)	a*	b*	色度y	色调角
45/0	46.35	-1.20	3.64	3.83	108.27
45/10	64.43	-3.43	9.17	9.79	110.52
45/20	89.49	-5.69	15.15	16.19	110.56
45/30	123.62	-8.38	21.75	23.31	111.06
45/40	164.98	-8.38	25.02	26.39	108.50
45/50	167.99	-7.99	21.96	23.36	109.99
45/60	124.47	-6.40	17.54	18.67	110.03
45/70	91.50	-3.41	13.30	13.73	104.40

附注:-色度表示 $a^{*2}+b^{*2}$ 的根值。

-色调角表示 $\tan^{-1}(b^*/a^*)$ 。

由表中的结果可知,当45/40和色调角109°时的最大色度(黄绿色)

为26.39时，即使当改变视敏度时，色调角的改变也是窄的(从104°-111°(黄绿色))，因此，观察不到色彩移动效应。

防腐蚀试验(测量产生氢气的数值)：

将各1克的试样分散于通过盐酸将pH调节至1.8的100克温水(75℃)中，并在搅拌下将该悬浮液的温度保持在75℃。在预定的每一时间之后，测量来自悬浮液的、所产生的氢气数量。在120分钟的时间内进行测量。未经处理的铝薄片(通过洗涤除去表面处理剂)，铝薄片(P){仅用磷酸化合物处理(第一阶段处理)}，和SiO₂/铝薄片(P){在用磷酸化合物处理之后用水合二氧化硅进行涂布(第一阶段处理+第二阶段涂布)}之间的对比示于图3, 1-4中。替代磷酸化合物用硼酸化合物(实施例5)处理的铝薄片之间类似的对比示于图5中。

图1显出了：在利用SS5588的情况下，在未处理的SS5588，SS5588(P)和SiO₂/SS5588(P)之间，产生氢气量的对比。

在此，SS5588(P)是在实施例1的1-a)中获得的，而SiO₂/SS5588(P)是在实施例1的1-b)中获得的。对于根据本发明的SiO₂/SS5588(P)，产生的氢气数量很少。

图2显出了：在利用550N的情况下，在未处理的550N，550N(P)和SiO₂/550N(P)之间，所产生氢气量的对比。

在此，550N(P)是在实施例2的2-a)中获得的，而SiO₂/550N(P)是在实施例2的2-b)中获得的。利用本发明的SiO₂/550N(P)，没有氢气产生。

图3显出了：在利用SL800的情况下，在未处理的SL800，SL800(P)和SiO₂/SL800(P)之间，所产生氢气量的对比。

在此，SL800(P)是在实施例3的3-a)中获得的，而SiO₂/SL800(P)是在实施例3的3-b)中获得的。利用本发明的SiO₂/SL800(P)，产生很少的氢气。

图4显出了：在利用5422NS的情况下，在未处理的5422NS，5422NS(P)，SiO₂/5422NS(P)和SiO₂/5422NS之间，所产生氢气量的对比。

5422NS(P)是在实施例4的4-a)中获得的, $\text{SiO}_2/5422\text{NS(P)}$ 是在实施例4的4-b)中获得的, 而 $\text{SiO}_2/5422\text{NS}$ 是在对比例1中获得的(仅通过第二阶段涂布处理的薄片, 即“水合二氧化硅涂布”, 没有第一阶段处理, 即“磷酸化合物处理”)。利用本发明的 $\text{SiO}_2/5422\text{NS(P)}$, 产生很少的氢气。对于仅用磷酸化合物处理(第一阶段处理)的5422NS(P), 在短时间内将产生大量的氢气; 对于 $\text{SiO}_2/5422\text{NS}$, 在时间过期之后也将产生许多氢气。

图5显出了: 在利用5422NS的情况下, 在未处理的5422NS, 5422NS(B), $\text{SiO}_2/5422\text{NS(B)}$ 和 $\text{SiO}_2/5422\text{NS}$ 之间, 所产生氢气量的对比。

5422NS(B)是在实施例5的5-a)中获得的, $\text{SiO}_2/5422\text{NS(B)}$ 是在实施例5的5-b)中获得的, 而 $\text{SiO}_2/5422\text{NS}$ 是在对比例1中获得的(仅通过第二阶段涂布处理的薄片, 即“水合二氧化硅涂布”, 没有第一阶段处理, 即“硼酸化合物处理”)。利用本发明的 $\text{SiO}_2/5422\text{NS(B)}$, 产生很少的氢气。对于仅用硼酸化合物处理(第一阶段处理)的5422NS(B), 在短时间内很少会产生大量的氢气; 而对于 $\text{SiO}_2/5422\text{NS}$, 在时间过期之后也将产生许多氢气。

比表面积测量

利用全自动气体吸附分析仪(由QuantaChrome制造的Autosorb 6)测量比表面积。结果示于表3中。

(表3)

表3: 比表面积的测量

试样	比表面积A(m ² g)
未处理的5422NS	2.24
$\text{SiO}_2/5422\text{NS(P)}$ (实施例4-b)	3.01
$\text{SiO}_2/5422\text{NS}$ (对比例1)	8.32

表3示出了两阶段处理, 其中, 根据本发明将用磷酸化合物的处理和水合二氧化硅涂布相结合将使比表面积增加很少, 即与对比例相比,

涂层是致密和平滑的。另外，图4还表明：根据所述的两阶段处理的产品，与仅用水合二氧化硅涂层的情况相比，显示出了更好的防腐蚀性能。

分散性估价

分散性通过遮盖力来评估。遮盖力越高，分散性就越高。遮盖力是这样计算的：将1重量份试样分散于9重量份丙烯酸-改性的硝化纤维素清漆中并用涂布机(刮棒涂布机#20)涂布至黑白纸张上，利用测色计(由Minolta Camera Co., Ltd. 制造的CR-300)测量试样的反射率并通过下式计算遮盖力。 结果示于表4中。

遮盖力=100×(在背景45°/0°上涂膜的漫反射率)/(在白底45°/0°上涂膜的漫反射率)。

(表4)

表4:遮盖力

试样	遮盖力 (%)
5422NS	99.6
SiO ₂ /5422NS (P) (实施例4-b)	96.5
SiO ₂ /5422NS (对比例1)	79.1

由上述结果可以看出，根据本发明的高度防腐蚀、细小-片状金属颜料，当细小-片状金属基材将磷酸化合物处理与在其表面上水合二氧化硅涂层相结合时，由于小比表面积，其具有致密的涂层，并且由于高的遮盖力，其具有高的分散性。

下面将示出应用的具体实施例。

应用实施例1

-用于色漆应用实施例

基于珠光颜料的色漆：

(成分A)

Acrydick 47-712	70重量份
Super Beckamine G821-60	30 重量份

(成分B)

实施例1-6的试样 10重量份

珠光颜料 10重量份

(成分C)

乙酸乙酯 50重量份

甲苯 30重量份

正-丁醇 10重量份

Solvesso #150 40重量份

将100重量份成分A与20重量份成分B混合，然后为了适于用成分C进行喷涂的12-15秒的粘度，而用福特杯#4进行稀释，由此通过喷涂形成了底涂层。

透明漆：

Acrylic 44-179 14重量份

Super Beckamine L117-60 6重量份

甲苯 4重量份

甲基异丁基酮(MIBK) 4重量份

丁基溶纤剂 3重量份

将该组合物涂布至上述珠光涂层上，在40℃干燥30分钟，在室温风干，并在130℃烘烤30分钟。

业已证实，利用包含实施例1-5试样的组合物形成的涂膜具有良好的金属光泽，而用包含实施例6试样的组合物形成的涂膜具有高亮度，具有高的色度和色彩转移效应。

应用实施例2

-用于塑料的应用实施例

高密度聚乙烯(粒料) 100重量份

实施例1-6的试样 1重量份

硬脂酸镁 0.1重量份

硬脂酸锌**0.1重量份**

将这些组分干混并通过注塑成型。

业已证实，包含实施例1-5的试样模制品具有良好的金属光泽，而用包含实施例6的试样的模制品具有高亮度，具有高的色度和色彩转移效应。

应用实施例3

-用于油墨的应用实施例

CCST介质(硝化纤维素树脂)

10重量份

实施例1-6的试样

8重量份

将溶剂NC 102添加至由上述组分混合得到的油墨组合物中，并利用3号赞恩杯(Zahn Cup)制备粘度为20秒的油墨。

业已证实，利用包含实施例1-5的试样的油墨获得的印刷品具有良好的金属光泽，并且用包含实施例6的试样的油墨所获得的印刷品具有高亮度，具有高的色度和色彩转移效应。

应用实施例4

-用于化妆品的应用实施例

用于密实扑粉的应用实施例：

滑石

50重量份

实施例1-6的试样

25重量份

彩色颜料

5重量份

十四烷酸异丙酯

适量

硬脂酸镁

2重量份

用于粉底的应用实施例：

滑石

38重量份

实施例1-6的试样

25重量份

云母(8微米)

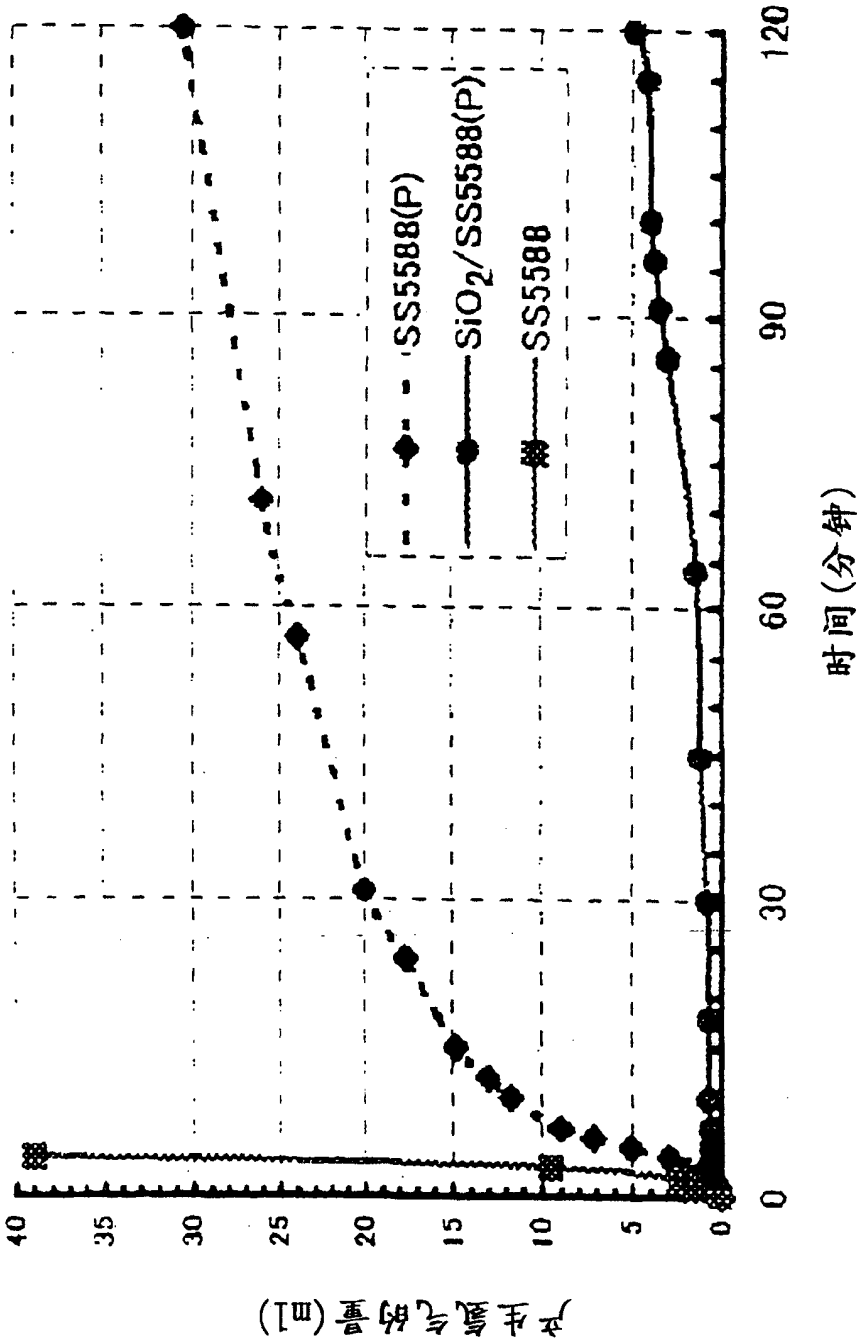
10重量份

硬脂酸镁

3重量份

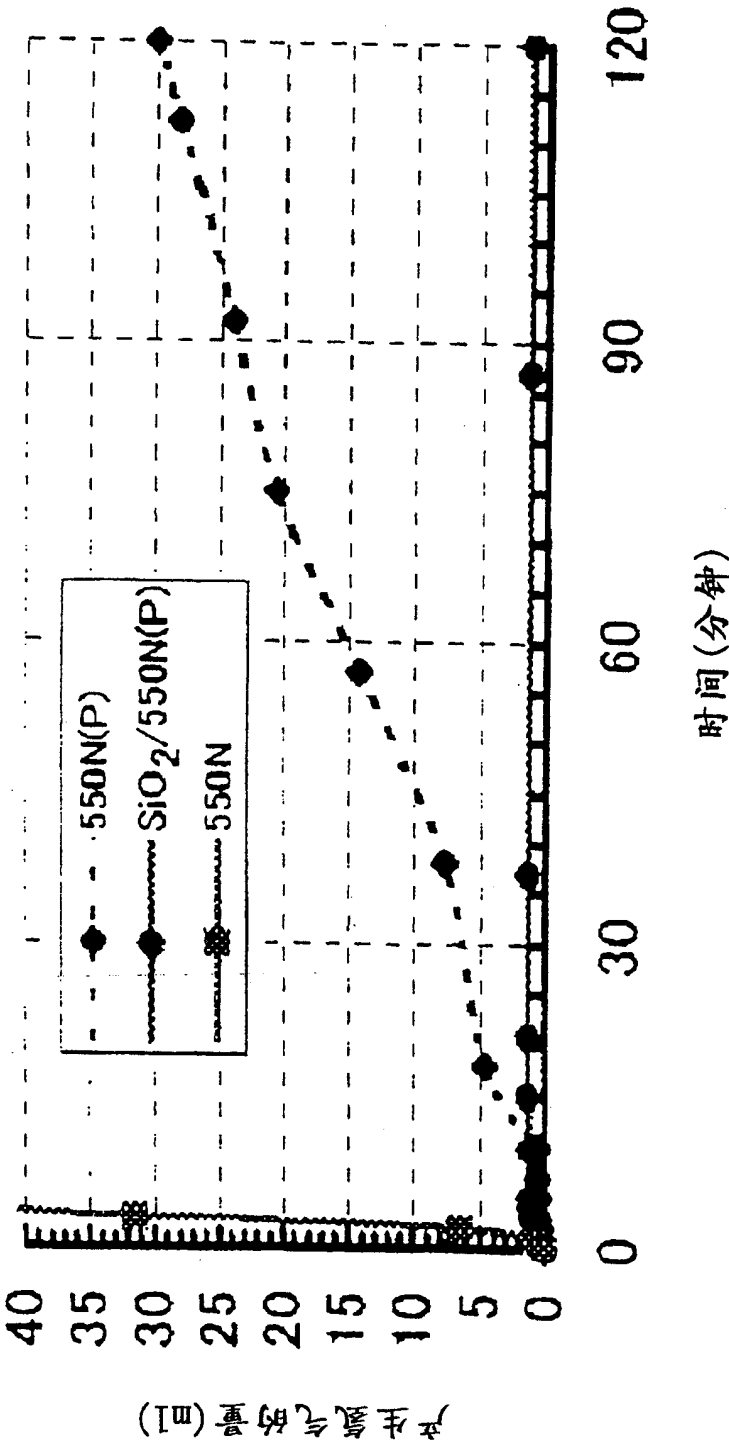
耐纶粉末12	8重量份
黄色氧化铁	1.9重量份
氧化铁红	0.8重量份
二氧化钛	1.0重量份
矿物油	适量
(辛酸,癸酸)三酸甘油酯	3.3重量份
对羟基苯甲酸丁酯	0.1重量份

图1



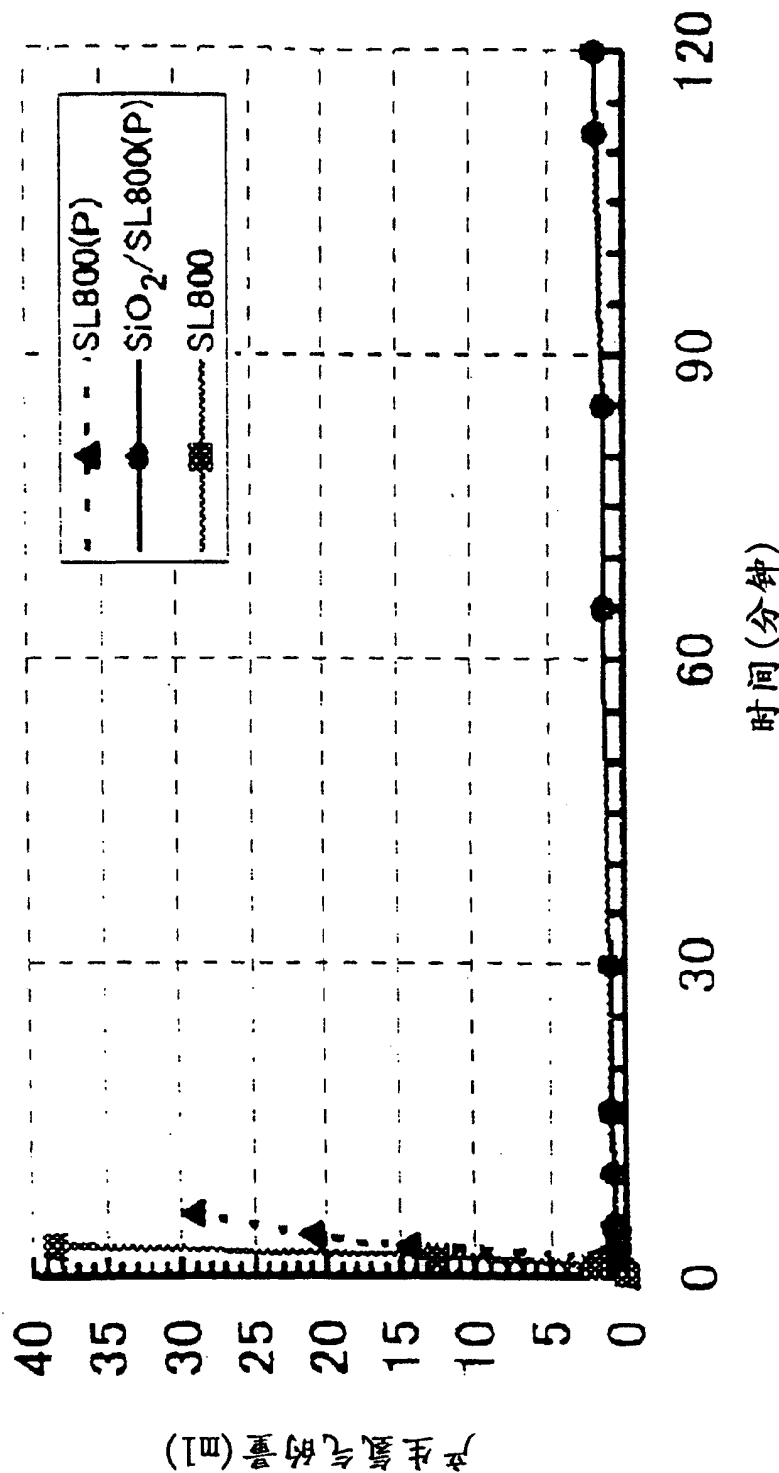
测试条件:75℃, pH1.8HCl溶液: 100克, 试样: 1克

图2



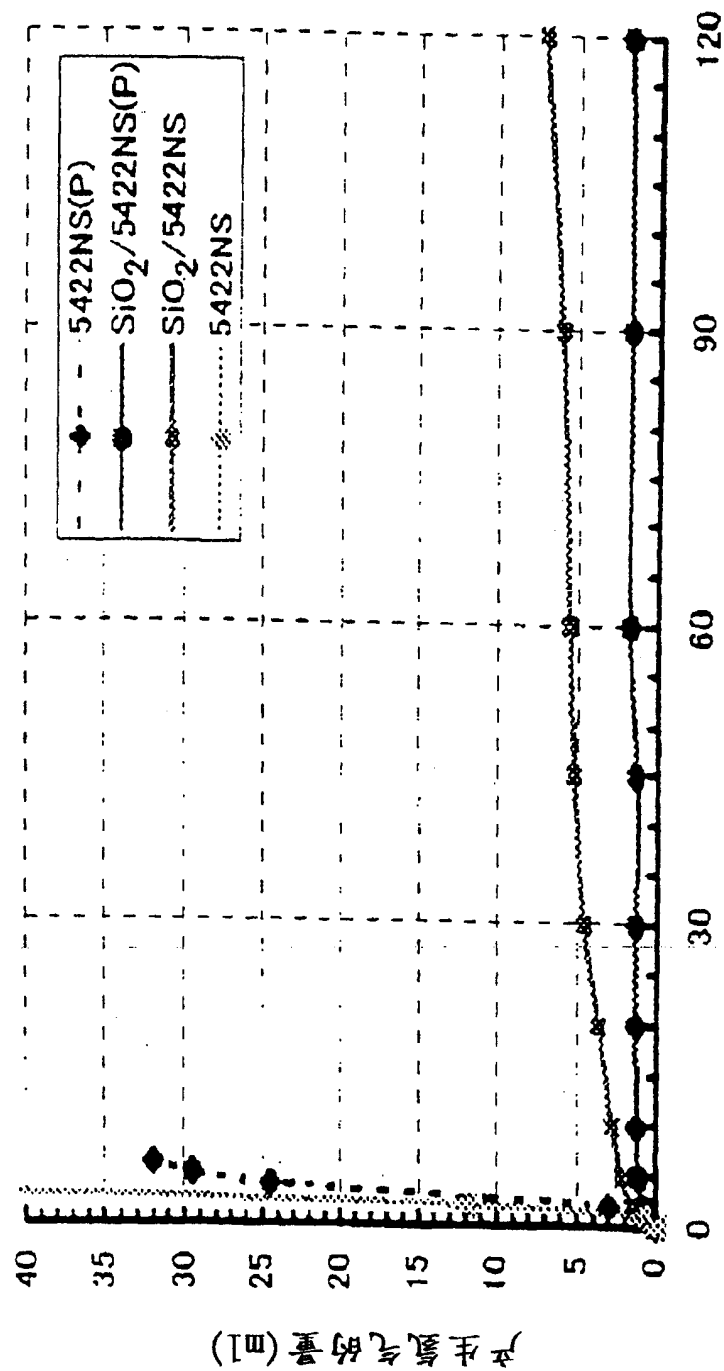
测试条件: 75℃, pH1.8HCl溶液: 100克, 试样: 1克

图3



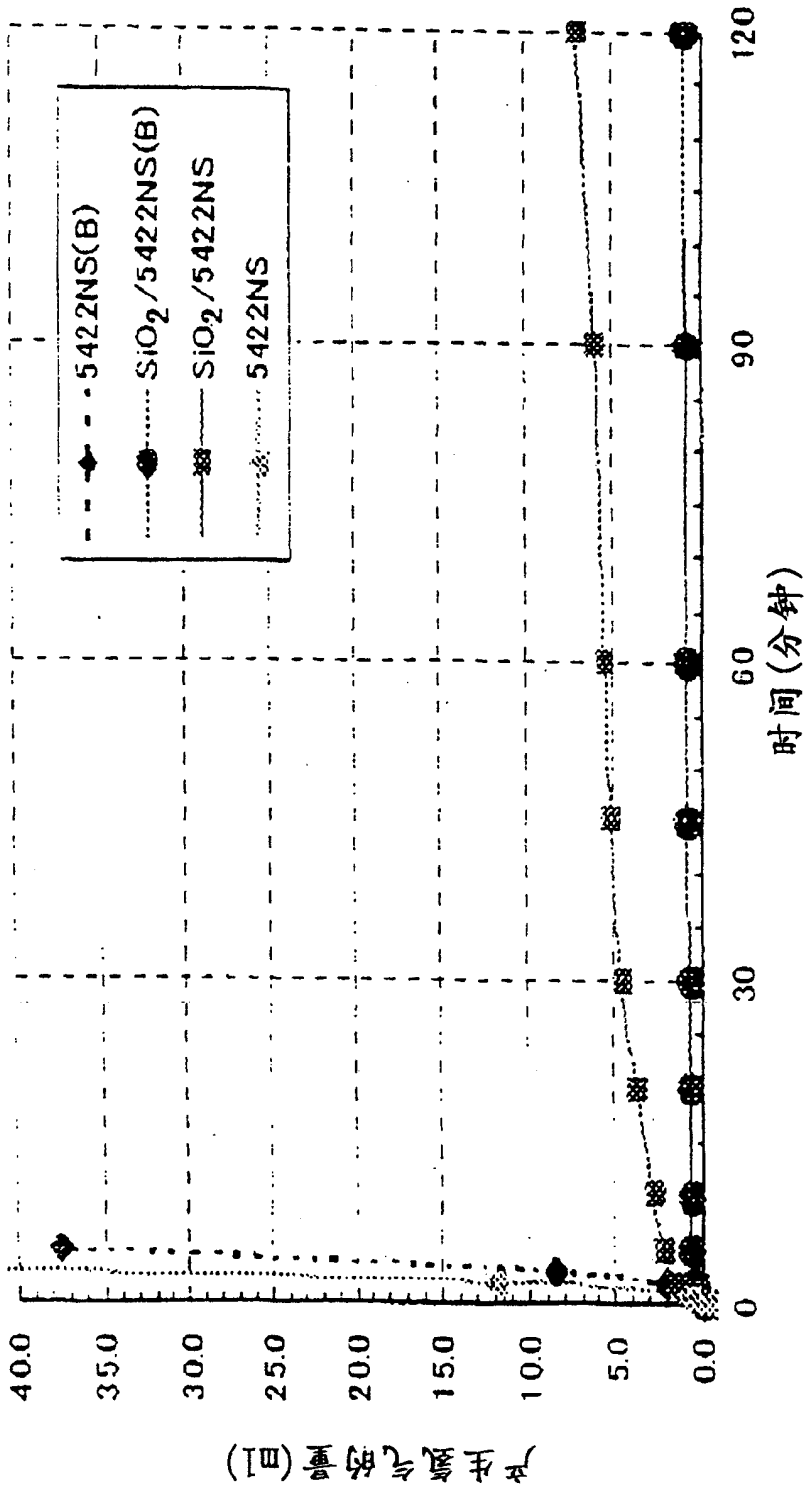
测试条件: 75℃, pH1.8 HCl溶液: 100克, 试样: 1克

图 4



测试条件: 75℃, pH1.8HCl溶液: 100克, 试样: 1克

图5



测试条件:75℃, pH1.8HCl溶液: 100克, 试样: 1克