



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103249782 A

(43) 申请公布日 2013.08.14

(21) 申请号 201180058491.X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011.11.14

C09C 1/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

10015471.5 2010.12.09 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013.06.05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/005730 2011.11.14

(87) PCT申请的公布数据

W02012/076110 EN 2012.06.14

(71) 申请人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 清水海万 佐佐木富美子

渡边幸隆

(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 11038

代理人 宓霞

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

亮黑色颜料

(57) 摘要

本发明涉及亮黑色颜料、所述颜料的制备方法以及它们的应用,其中所述亮黑色颜料包含具有涂层的薄片状氧化铝基材,该涂层包括由赤铁矿和磁铁矿层组成的层状结构。

1. 亮黑色颜料,包含具有至少 85 的长径比的薄片状氧化铝基材颗粒,和在所述基材上的涂层,该涂层包括按顺序由第一层和第二层组成的层状结构,该第一层由赤铁矿和 / 或针铁矿组成,该第二层由磁铁矿组成。

2. 根据权利要求 1 的亮黑色颜料,其中所述基材颗粒为 Al_2O_3 或含至多 5wt% TiO_2 的 Al_2O_3 基材颗粒。

3. 根据权利要求 1 或 2 的亮黑色颜料,其中所述基材颗粒具有 50-200nm 的平均厚度。

4. 根据权利要求 1-3 中至少一项的亮黑色颜料,其中所述基材颗粒具有小于 $20\mu m$ 的平均粒子直径。

5. 根据权利要求 4 的亮黑色颜料,其中平均粒子直径小于 $16\mu m$ 。

6. 根据权利要求 1-5 中至少一项的亮黑色颜料,其中所述由磁铁矿组成的层的厚度高于所述由赤铁矿和 / 或针铁矿组成的层的厚度。

7. 根据权利要求 1-6 中至少一项的亮黑色颜料,其中所述由赤铁矿和 / 或针铁矿组成的层直接位于所述基材上。

8. 根据权利要求 1-6 中至少一项的亮黑色颜料,其中存在至少一个介电涂层位于所述基材和由赤铁矿和 / 或针铁矿组成的层之间。

9. 根据权利要求 1-8 中至少一项的亮黑色颜料,还包含在所述磁铁矿层上面的无色介电层。

10. 根据权利要求 9 的亮黑色颜料,其中所述无色介电层是直接位于所述磁铁矿层上面的氧化硅水合物层。

11. 根据权利要求 1-10 中至少一项的亮黑色颜料,其中所述磁铁矿层是用铝化合物掺杂的。

12. 根据权利要求 11 的亮黑色颜料,其中所述铝化合物是氧化物和 / 或氧化物水合物。

13. 根据权利要求 11 或 12 的亮黑色颜料,其中所述铝化合物的含量在 0.1 到少于 5wt% 之间,基于所述磁铁矿层的重量。

14. 根据权利要求 9-13 中至少一项的亮黑色颜料,显示深黑色体色和任选的蓝色干涉色。

15. 制备根据权利要求 1-14 中至少一项的颜料的方法,包括以下步骤:

(a) 将具有至少 85 的长径比的任选涂有至少一个介电涂层的薄片状氧化铝基材颗粒分散在水中,

(b) 在 2-4 的 pH 值下添加水溶性的铁(III)化合物并保持该 pH 值恒定,从而使由赤铁矿和 / 或针铁矿组成的层沉淀到所述基材颗粒的表面上,

(c) 将 pH 值提高到 5.5-7.5 的值并添加水溶性的铁(II)化合物和水溶性的铁(III)化合物,并任选地还添加铝化合物的水溶液,同时保持 pH 值恒定,从而使任选掺杂有铝化合物的磁铁矿层直接地沉淀到步骤(b)中预涂的基材颗粒的表面上,

(d) 任选地洗涤和过滤所得的产物和

(e) 在 $>100^{\circ}C$ 至 $<180^{\circ}C$ 的温度下干燥。

16. 根据权利要求 15 的方法,其在惰性气体气氛中进行。

17. 根据权利要求 15 或 16 的方法,其中在进行步骤(c)后且在进行步骤(e)之前,在附加的步骤中,将至少一个无色介电层涂覆到磁铁矿层上。

18. 根据权利要求 17 的方法,其中涂覆到磁铁矿层上的介电层是氧化硅水合物层。
19. 根据权利要求 15-18 中至少一项的方法,其中将由磁铁矿组成的层按比由赤铁矿和 / 或针铁矿组成的层更高厚度施加到基材颗粒上。
20. 根据权利要求 1-14 中至少一项的颜料用于将油墨、油漆、清漆、涂料组合物、塑料、膜片、纸张、陶瓷、玻璃、化妆品和药物制剂着色,用于激光标记和用于将具有各种溶剂内容物的颜料制剂着色的用途。
21. 根据权利要求 20 的用途,其中所述油墨是印刷油墨。
22. 根据权利要求 20 的用途,其中所述油漆或涂料组合物是汽车油漆或汽车涂装组合物。
23. 根据权利要求 20 的用途,其中所述化妆品制剂是睫毛膏制剂、眼线膏制剂或眼线笔制剂。
24. 包含根据权利要求 1-14 中至少一项的颜料的产品。

亮黑色颜料

技术领域

[0001] 本发明涉及包含透明薄片状氧化铝基材和涂层的亮黑色颜料,所述颜料的制备方法以及它们的用途,其中所述涂层包括由赤铁矿层和磁铁矿层和任选的在其上的另外的无色介电层组成的层状结构。

[0002] 本发明的亮黑色颜料尤其可用于装饰性、化妆性和汽车应用,其中显示高光泽且任选地尽管有高光泽但几乎不显示任何干涉色的深黑色色彩是对于纯黑色的有价值设计而言强烈希望的。当然,它们也可以用于其它领域,其中它们的色彩性能(还与任何种类的有色颜料掺混),或它们另外显示的它们的磁性性能可能是感兴趣的,尤其在印刷油墨中。

背景技术

[0003] 除具有有吸引力的颜色的彩色颜料之外,显示深黑色吸收色以及高光泽的黑色颜料早就是希望的。传统上,炭黑颜料已经在很大程度上用于汽车应用、印刷应用以及化妆品应用等。

[0004] 令人遗憾地,炭黑吸收颜料不显示任何光泽并必须与有光泽的(lustreous)颜料掺混以得到相应产品的有光泽的黑色着色外观,由此使黑色颜色削弱。另外,同时炭黑颜料在化妆品中的应用已经在很大程度上被限制,因为可能存在对于潜在用户的健康风险。

[0005] 因此,已经尝试通过不含炭黑的有光泽的黑色颜料替代非有光泽的炭黑颜料。

[0006] US3,926,659 公开了任选涂有 TiO_2 或 ZrO_2 或其水合物的云母颜料,其在其上面具有均匀的含铁层,该含铁层可以是 α 氧化铁(赤铁矿, Fe_2O_3)或磁铁矿(Fe_3O_4)。这些颜料的色彩性能多数是由于通过 TiO_2 或 ZrO_2 层产生的干涉色,其通过在上面施加 α 氧化铁层而略微偏移。取决于 α 氧化铁层的层厚度,它们的体色是暖红棕色色调。如果在 TiO_2 或 ZrO_2 层的上面制备磁铁矿层,则由底层产生的干涉色通过薄的黑色磁铁矿层增强或通过厚的磁铁矿层叠加。具有厚的磁铁矿层的颜料损失它们的光泽,因为磁铁矿层据说由于它们的结晶构型而是粗糙的。

[0007] 这种类型的颜料不满足显示强黑色吸收色连同好的遮盖力以及有吸引力的光泽的要求。

[0008] 在 DE10065761A1 中描述了薄片状磁性颗粒,其为多层的且包含含有 Al_2O_3 或 Al_2O_2 和 SiO_2 的混合相的核、无定形 SiO_2 的中间层和含铁的壳,后者尤其可以含有磁铁矿或赤铁矿。这些颗粒涂有能与用于其在水溶液中离析的核酸或蛋白质反应的无机或有机偶联剂。因为这些颜料由铝粉通过悬浮在水中并添加水溶性硅酸盐类(silicatic)化合物而制得,其核不具有均匀组成,而是作为替代由铝和硅的混合氧化物构成,任选地其余为铝金属。另外,因为核材料至少部分地分解,所以颗粒的板状形状及其光滑表面不可能保持在所得的颜料中。另外,制备方法的控制是困难的,因为铝粉在水中的反应本身是高度放热的并因为与铁化合物的随后反应也是危险的(铝热剂法)。这些颜料的色彩性能没有被描述并且对于预期目的不发挥任何作用。

[0009] 在 DE3617430 中,描述了板状有色颜料,其由云母、玻璃、金属或石墨,特别是云母

的板状基材组成,该基材可以预涂有金属氧化物层并包含直接地在所述基材上或在金属氧化物层上的密实含铁(II)层。附加的覆盖层也是可能的。所述含铁(II)层可以是 Fe_3O_4 层并描述为致密且密实的,这归因于这些颜料的特定制备方法。所得的颜料显示与彩色的干涉色结合的黑色体色。

[0010] US7,303,622 公开了基于细小且粗糙基材颗粒的基材混合物的有光泽的黑色干涉颜料,该基材颗粒具有 Fe_3O_4 涂层,在其上的无色低折射涂层,以及任选的在其上的仅覆盖表面一部分的吸收性高折射指数材料,以及任选的作为保护层的另一个层。作为优选的基材,使用不同粒度范围(通过颜料的分级获得的级分)的云母。所得的颜料混合物据说显示黑色体色以及高光泽。

[0011] 该颜料混合物另外据说不产生显著的角异色(gonochromicity)(角度依赖性干涉色)。

[0012] 虽然根据后两篇现有技术文献的颜料显示略微有光泽的黑色外观,但是仍需要比现有技术中的颜料显示更高光泽的深黑色颜料,该深黑色颜料可以随意地根本不具有任何伤害性的干涉色或随角异色并可以通过可容易控制并不涉及还原步骤或高温的经济的方法制备。

发明内容

[0013] 因此,本发明目的是提供颜料,该颜料满足上述要求,不具有现有技术中描述的颜料的不利效果并且可以按简单的湿法涂覆方法制备而没有涉及任何还原步骤,提供制备这些颜料的经济的方法,以及它们的应用。

[0014] 本发明目的通过亮黑色颜料达到:该亮黑色颜料包含显示至少 85 的长径比的薄片状氧化铝基材颗粒,和在所述基材上的涂层,该涂层包括按顺序由第一层和第二层组成的层状结构,该第一层由赤铁矿和 / 或针铁矿组成,该第二层由磁铁矿组成。

[0015] 另外,本发明目的通过此类亮黑色颜料的制备方法达到,包括以下步骤:

[0016] (a) 将显示至少 85 的长径比的任选涂有至少一个介电涂层的薄片状氧化铝基材颗粒分散在水中,

[0017] (b) 在 2-4 的 pH 值下添加水溶性的铁(III)化合物并保持该 pH 值恒定,从而使由赤铁矿和 / 或针铁矿组成的层沉淀到所述基材颗粒的表面上,

[0018] (c) 将 pH 值提高到 5.5-7.5 的值并添加水溶性的铁(II)化合物和水溶性的铁(III)化合物,并任选地还添加铝化合物的水溶液,同时保持 pH 值恒定,从而使任选掺杂有铝化合物的磁铁矿层直接地沉淀到步骤(b)中预涂的基材颗粒的表面上,

[0019] (d) 任选地洗涤和过滤所得的产物,和

[0020] (e) 在 $>100^\circ\text{C}$ 至 $<180^\circ\text{C}$ 的温度下干燥。

[0021] 另外,本发明的目的还通过所述颜料用于将油墨、油漆、清漆、涂料组合物、塑料、膜片、纸张、陶瓷、玻璃、化妆品和药物制剂着色,用于激光标记和将具有各种溶剂内容物的颜料制剂着色的用途达到。

[0022] 本发明第一个目的通过提供亮黑色颜料达到,该亮黑色颜料包含显示至少 85 的长径比的薄片状氧化铝基材颗粒,和在所述基材上的涂层,该涂层包括按顺序由第一层和第二层组成的层状结构,该第一层由赤铁矿和 / 或针铁矿组成,该第二层由磁铁矿组成。

[0023] “薄片状氧化铝基材”在本发明意义上是具有上表面和下表面的颗粒基材,该上表面和下表面都构成颗粒基材的主表面且彼此平行。这些基材颗粒是透明的并且具有均匀组成。

[0024] 在本发明意义上的“平行”不仅仅指几何意义上的严格平行,也指如下意义上的基本上平行:即在于主表面是光滑和平坦的以及在于与几何平行表面相比偏差角不大于 15° 。主表面在长度和宽度上的延伸构成了薄片状颗粒的最大尺寸(粒度)。

[0025] 主表面之间的长度差构成了薄片状基材的厚度。一般而言,本发明的薄片状基材的厚度比其粒度小得多。根据本发明,基材颗粒的长径比(粒度和厚度之比)是至少 85 且优选 ≥ 100 ,但是也可以高达 200。这至少适用于基材颗粒本身的平均粒度和平均厚度之间的比例,但是优选适用于每个单一基材颗粒的粒度和厚度之间的实际比例。

[0026] 颜料的粒度(粒子直径)可以通过不同的方法测量,例如通过使用市售仪器,例如 Malvern Mastersizer2000, APA200 (Malvern Instruments Ltd. UK. 的产品)的激光衍射方法测量。这种方法的优点是,除实际的粒度之外,还可以通过标准程序(SOP)测量颜料级分或颜料混合物内的粒度分布。为了测定单一颜料颗粒的粒度以及厚度,可以有利地使用 SEM (扫描电子显微镜)图像,其中可以直接地测量每个颗粒的厚度和粒度。

[0027] 本发明意义上的“透明”是指如果它们基本上透射可见光,即透射至少 90% 的入射的可见辐射的薄片状基材。

[0028] 根据本发明的亮黑色颜料的基材在其组成上是均匀的,即它们在基材内的每个位置上由相同的材料(由单种化合物或化合物的混合物或混合氧化物)构成。特别是,在单个基材颗粒内没有不同材料的梯度或特定区域。

[0029] 通过使用普通的天然基材颗粒如云母、滑石或其它的页状硅酸盐通常不可获得显示绝对光滑且平坦表面并且在它们的组成方面均匀的薄片状基材颗粒。后述的材料由若干层组成,这些层以使得材料的外表面不平坦和光滑的方式而彼此上下叠置地层铺,但是在层组(layer package)内部显示出阶梯。

[0030] 因此,本发明中使用的基材颗粒是合成制备的基材材料,由氧化铝例如 Al_2O_3 或含至多 5wt% TiO_2 的 Al_2O_3 组成,基于基材的重量,这两者在下文中称为铝氧化物(aluminum dioxide)薄片。它们优选以单晶形式存在。这些颜料可以如下制备:精确控制颗粒的厚度以及外表面的光滑度,另外,还最终控制颗粒的厚度变化和粒度的偏差,后者对于制备根据本发明的亮黑色颜料是高度重要的。

[0031] 用于本发明的颜料的铝氧化物薄片具有 50-250nm, 优选 100-200nm, 最优选 130-170nm 的平均厚度。基材颗粒的厚度偏差优选不大于 10% 并可通过相应的基材颗粒的制备方法而控制。

[0032] 基材颗粒的平均直径(其对应于基材的最大尺寸,即粒度)根据本发明小于 $20\ \mu\text{m}$, 通常 $5-19\ \mu\text{m}$, 尤其小于 $16\ \mu\text{m}$, 特别是 $5-15\ \mu\text{m}$ 。10-15 μm 的 D_{50} 值是优选的。窄的粒度分布范围是尤其有利的。可以通过工艺参数以及任选进行的研磨和/或分级方法控制粒度分布。

[0033] 基材粒子直径(粒度)和基材颗粒厚度之间的比例(长径比)对于根据本发明的颜料的光学特性是关键。本领域中已知的是,干涉颜料的干涉层厚度决定干涉色以及在除干涉之外还有某种吸收情况下决定遮盖力。另一方面,干涉颜料的粒度已知对颜料的光泽

有巨大影响。尽管具有光滑表面的大颜料显示强光泽,但是可以观察为可能不利的单一颜料,小粒度通常导致弱光泽,但是在相应的涂层中不可观察为单个颗粒。

[0034] 因为用于根据本发明的颜料的铝氧化物薄片具有铝氧化物或具有少量的 TiO_2 含量的铝氧化物,所以它们显示比常用的颜料基材例如云母、玻璃等显著更高的折射指数。另外,它们显示极其光滑且均匀的表面。因此,较低的基材厚度足以允许有用的干涉行为,该干涉行为与随后的层结合导致颜料的所需光学特性。另外,如上所述,颜料的粒度必须保持单个颗粒的光泽和可见性之间的平衡。因此,现在已经揭示,如果用于本发明的铝氧化物薄片的长径比如上所述是至少 85,则可能达到所得的颜料的所需亮黑色外观。这可以甚至通过使用较小粒度达到,该较小粒度不会作为相应涂层中的单个颗粒可见。虽然如此,由于高度反射性基材表面和由于施加在其上的干涉层的高反射,可以达到所得的黑色颜料的高光泽,还结合有高度希望的好的遮盖力。

[0035] 包含由第一层和第二层组成的层状结构的涂层(该第一层由赤铁矿和/或针铁矿组成,该第二层由磁铁矿组成,第二层在第一层的上面)可以是仅仅在所述基材两个主表面上的涂层,但是优选以使得透明薄片状基材的所有外表面涂有赤铁矿/针铁矿-磁铁矿-层状结构的方式包封所述透明基材。不言而喻,所述赤铁矿/针铁矿-磁铁矿层状结构不必须在基材表面的每个单个点处显示出相同的厚度,甚至可以存在基材的一些较小表面区域没有完全涂有所述层状结构或,至少没有完全涂有上述的赤铁矿/针铁矿层。这种的限制是由于技术生产方面导致的且不损害本发明的意图。

[0036] 对于本发明目的,由赤铁矿和/或针铁矿组成的层在下文中称作“赤铁矿层”。其实际组成取决于用于其制备的沉淀条件。对于根据本发明方法中给出的条件,赤铁矿层的组成已揭示优选是纯赤铁矿($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$,氧化铁)或含针铁矿($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$,水合氧化铁)的赤铁矿。通常,针铁矿的含量小于赤铁矿的含量。

[0037] 由磁铁矿组成的层在下文中称作“磁铁矿层”并且在它通过根据本发明的方法制备的情况下由纯磁铁矿(Fe_3O_4)组成或由含非常少量磁赤铁矿($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$)的磁铁矿组成。

[0038] 对于本发明颜料的光学特性,所述层状结构内的磁铁矿层的厚度大于赤铁矿层的厚度是非常重要的。事实上,磁铁矿层的厚度远高于赤铁矿层的厚度。通常,层状结构内的磁铁矿层的厚度是赤铁矿层厚度的至少 10 倍。

[0039] 仅以非常小的层厚度(从分子单层开始并具有大约 5nm 的上限)将赤铁矿层涂到(任选预涂的)基材颗粒上。通常,赤铁矿层的厚度在 0.1-3.5nm,优选 0.1-2.5nm 的范围内。根据本发明,赤铁矿层可以充当待涂覆在位于下方的赤铁矿层上面的磁铁矿层的粘结剂。

[0040] 另外,尤其对于用作根据本发明的基材颗粒的铝氧化物薄片,或对于它们带有的可能的预涂层,这些颗粒通常获得的外表面经常不特别可用于直接地在用于根据本发明直接涂覆 Fe_3O_4 的相当低酸性至中性 pH 值下用铁氧化物涂覆。

[0041] 因此,将另外还可以充当活化基材颗粒表面的手段的薄赤铁矿层直接地涂到所述基材上或涂到预涂基材上,因为它可能非常成功地直接沉淀到铝氧化物薄片或充当预涂层并提供活化表面本身的介电层上,这对于随后磁铁矿层的沉淀是有利的。另外,可以通过使致密且均匀,但是超薄的赤铁矿层沉淀而保持基材颗粒的非常光滑且平坦的表面。

[0042] 另外,因为位于下方的基材含有 Al_2O_3 晶体或由这些组成,则随后的赤铁矿层能够与位于下方的基材中存在的相同的晶体结构,即以刚玉晶体结构形成晶体,这对于形成

致密赤铁矿层是有利的。在这种情况下,赤铁矿层在含 Al_2O_3 晶体的或基本上由这些组成的基材上的生长类似于结晶层向固体基材上的外延晶体生长过程。

[0043] 另外,赤铁矿层的存在也有利地可用于通过不使用氧化剂的沉淀程序直接地在其上形成致密、平坦且基本上结晶的 Fe_3O_4 层。

[0044] 从现有技术已知 Fe_3O_4 层可能在使用赤铁矿层作为起始材料的还原方法中形成。在这种还原过程之后,将预期所得层的不均匀性,因为可能发生在先前的赤铁矿层的整个层厚度上的非规则还原(梯度)。另外,当使用现有技术沉淀方法时, Fe_3O_4 的小微晶和该层的相当松散的晶体结构(如果在氧化剂存在下在相当高(8-11)pH 值下使用 Fe (II)化合物使 Fe_3O_4 沉淀,则这些就发生)最后导致非有光泽的颜料。

[0045] 相反,根据本发明的颜料显示强光泽以及亮黑色外观,这主要归因于基材以及磁铁矿层的干涉和吸收性能。另外,已经揭示,层组的唯一有用的干涉色(其不会不利地损害根据本发明颜料的亮黑色外观)是弱蓝色干涉,因为微蓝的深黑色的颜色印象仍然是有价值的黑色颜色的印象。因此,除了深黑色吸收色之外还仅仅允许本发明颜料的弱蓝色干涉色。

[0046] 因此,不只必须如上所述调节基材颗粒的层厚度,而且必须调节磁铁矿层的层厚度(赤铁矿层太薄以致它本身不有助于颜料的干涉,而是仅仅分别与其它层和基材结合才有助于颜料的干涉)。

[0047] 因此,根据本发明的颜料的层状结构的磁铁矿层按至少 50nm- 大约 250nm,尤其是 80nm-180nm 的厚度存在。其按满足达到所得颜料的弱蓝色干涉色的方式调节(可以通过已知的手段在磁铁矿层的沉淀过程中控制)。

[0048] 磁铁矿层显示致密且结晶的结构。可以保持基材颗粒的光滑度,以致磁铁矿层本身也是光滑、致密且平坦的。它显示高于 2.0 (大约 2.4) 的高折射指数。除弱的蓝色干涉色之外,磁铁矿层还经由它的吸附赋予所得颜料以黑色体色和强光泽。

[0049] 另外,优选的是磁铁矿层掺杂有至少一种铝化合物,该铝化合物优选是氧化铝和/或氧化铝水合物。通过添加合适的铝化合物同时使磁铁矿层沉淀到预涂有赤铁矿的基材颗粒上进行掺杂。有用的铝化合物是例如硫酸铝、氯化铝或硝酸铝。

[0050] 磁铁矿层的 Al 掺杂有助于磁铁矿层的光学行为并且促进随后层沉淀到如果存在的磁铁矿层上。

[0051] 如上所述的氧化铝和/或氧化铝水合物以优选 0.1 至少于 5wt% 的含量存在于磁铁矿涂层中,基于所述磁铁矿涂层的重量。它们不与铁组分形成混合氧化物,因为它们的含量太小得多。作为替代,它们作为氧化铝和/或氧化物水合物本身,例如作为 Al_2O_3 或 Al100H 存在于磁铁矿涂层中。

[0052] 除在用 Al 组分掺杂磁铁矿层的情形下可以更为容易地将随后的介电层涂覆到磁铁矿层上之外,还可以由此改进所得颜料的光泽。

[0053] 因此,其中上面所公开的磁铁矿层掺杂有铝化合物的本发明实施方案是优选的。

[0054] 最优选的是本发明这样的实施方案,其中亮黑色颜料的基材材料是没有预涂层而是具有直接施加到基材上并包封该基材的单一层状结构的上文定义的铝氧化物薄片,其中所述层状结构由第一赤铁矿层和第二掺杂有上文定义的 Al 组分的磁铁矿层,接着是在所述磁铁矿层上面的至少一个无色介电层组成。

[0055] 虽然如此,为了适应性调节本发明颜料的色彩性能和 / 或为了改善基材颗粒的表面特性和 / 或为了改善颜料在不同介质中的应用性能,可能分别采用另外的涂层或层。

[0056] 为此目的,上文定义的铝氧化物薄片在用由赤铁矿层和磁铁矿层构成的层状结构涂覆基材颗粒之前可以预涂有至少一个介电涂层。

[0057] 尤其可以施加此种预涂层以改善基材颗粒的表面特性,以使基材颗粒的厚度以所需程度进行适应性调节或以有利于涂覆根据本发明的上述层状结构的涂覆方法。另一方面,本发明亮黑色颜料的干涉色的适应性调节不是此种预涂层的主要意图,因为该层状结构内的磁铁矿层将为该所获得的颜料提供黑色体色和微蓝色干涉色本身并另外将吸收大多数入射光,即它的至少 70%。因此,如果确实存在的预涂层的厚度将是适中的,优选在 0.1-50nm 的范围内,这取决于用于所述预涂层的材料。

[0058] 作为用于预涂层的材料,使用介电材料,尤其是常用于生产干涉颜料的介电材料。那些材料可以具有高(≥ 1.8)或低(< 1.8)折射指数并可以包括钛、铁、铬、锌、锆、锡或硅的氧化物和 / 或氧化物水合物,它们单独使用或以它们的混合物使用。

[0059] 在将此种介电预涂层施加于基材上的情形下,所述介电预涂层位于基材和上述层状结构的第一层(赤铁矿层)之间。

[0060] 当然,预涂层可以本身是多层的,但是像这样的复杂的层结构是昂贵的且在经济意义方面不是有效的。

[0061] 优选,在施加由赤铁矿层和磁铁矿层构成的层状结构之前不存在预涂覆。因此,优选的是本发明的亮黑色颜料,其中由上文定义的赤铁矿层和磁铁矿层构成的层状结构直接地位于基材上,尤其是完全包封基材。

[0062] 与预涂层相反,在赤铁矿 / 磁铁矿层状结构上面的至少一个介电层优选存在于根据本发明的颜料中。在这种情况下,将介电层直接地设置在磁铁矿层上面。

[0063] 作为用于这些介电层的材料,一般在本发明中使用介电金属氧化物或金属氧化物水合物。虽然它们在某些情况下也可能是有色的,但介电层有利地是无色介电层并由无色金属氧化物或金属氧化物水合物或其混合物组成,例如由 Sn、Ce、Si、Zr 和 Al 的氧化物或水合物,例如氧化锡、氧化铈、二氧化硅、二氧化锆和铝氧化物或其水合物组成。

[0064] 除了赤铁矿 / 磁铁矿的层状结构之外还采用的这些介电层的厚度取决于它们用于的目的。

[0065] 如果必须适应性调节该新型亮黑色颜料的干涉色,则有利地将在磁铁矿层上面的介电层的厚度调节在 20-100nm 之间。特别地,氧化硅水合物层非常可用于削弱由位于下方的颜料(与基材和任选地与位于下方的预涂层结合的磁铁矿层)产生的蓝色干涉色。

[0066] 因此,在本发明的一个优选的实施方案中,在磁铁矿层上面存在至少一个无色介电层。优选,这一介电层由无色的低折射指数介电材料组成。最优选的是直接地位于磁铁矿层上面的氧化硅水合物的单一介电层。

[0067] 氧化硅水合物是具有致密无定形结构的介电材料并因此非常有益于保护位于下方的磁铁矿层以及如果根据本领域技术人员知识调节所需层厚度则削弱磁铁矿层的弱蓝色干涉色。为此目的,氧化硅水合物层必须具有一定的厚度,该厚度远厚于常用后涂层的厚度,该后涂层尤其也可以由二氧化硅或其水合物组成。

[0068] 虽然如此,氧化硅水合物层也可以用作纯保护层(后涂层)。因此,位于根据本发

明的颜料中的磁铁矿层上面的氧化硅水合物层的厚度在 5-100nm, 尤其 5-50nm, 最优选 5-30nm 的范围内。

[0069] 在位于本发明颜料的磁铁矿层上面的氧化硅水合物层充当干涉层而不是后涂层的情形下, 有利地按削弱而不是加强位于下方的颜料的干涉色的方式调节其层厚度。所得的颜料显示深黑色体色、弱或非常弱的蓝色干涉色以及优异的光泽。

[0070] 另外, 根据本发明的亮黑色颜料还可以通过进一步施加所谓的后涂层(不同于氧化硅水合物层或除它之外额外地)而适应于它们的应用要求。在这种情况下, 也可以使用介电层。它们已知为不同种类的效果颜料赋予更好的可分散性、耐光牢度等, 并且是本领域中众所周知的。基于无机介电化合物的所谓的后涂层具有一般小于 20nm, 尤其 1-15nm, 优选 2-10nm 的厚度。这类介电层本身不会为整个颜料体系赋予任何干涉。在此, 尤其使用非常薄的二氧化硅(在此, 在具有其它后涂层的层状体系中)、氧化铝、氧化铈和 / 或氧化锡和类似物的层, 作为单一组分或呈混合物形式使用。为此目的, 还经常使用若干个如上所述的不同材料的非常薄的介电层, 一个在另一个上面。

[0071] 当然, 在本发明一个实施方案内可以一起使用无色介电层以及用于改善应用性能的层。特别地, 上述亮黑色颜料, 即由具有层状赤铁矿 / 针铁矿 - 磁铁矿结构和在其上的氧化硅水合物层的铝氧化物薄片构成的颜料可以另外配备有无机后涂层以为它们赋予在相应应用介质中的更好应用性能。

[0072] 除如上所述的用于后涂层的无机介电层外或者替代它们, 还可将有机材料例如不同的有机硅烷、有机钛酸酯、有机锆酸酯的薄涂层施加于本发明的颜料的表面以改善它们在不同应用介质中的应用能力。这样的涂层在效果颜料的领域是已知的, 因此它们的应用在本领域技术人员的普通技能范围内。

[0073] 可如上所述用于本发明中的有机或无机性质的效果颜料的所谓“后处理”的实例可在以下文献中找到: EP0632109、US5, 759, 255、DE4317019、DE3929423、DE3235017、EP0492223、EP0342533、EP0268918、EP0141174、EP0764191、W098/13426 或 EP0465805; 它们的内容将在本发明中引入作为参考。

[0074] 本发明另一个目的是可靠的、经济的且可易于控制的且不涉及还原步骤地制备如上所述亮黑色颜料的方法。

[0075] 因此, 提供了包括以下步骤的方法:

[0076] (a) 将具有至少 85 的长径比的任选涂有至少一个介电涂层的薄片状氧化铝基材颗粒分散在水中,

[0077] (b) 在 2-4 的 pH 值下添加水溶性的铁(III)化合物并保持该 pH 值恒定, 从而使由赤铁矿和 / 或针铁矿组成的层沉淀到所述基材颗粒的表面上,

[0078] (c) 将 pH 值提高到 5.5-7.5 的值并添加水溶性的铁(II)化合物和水溶性的铁(III)化合物, 并任选地还添加铝化合物的水溶液, 同时保持 pH 值恒定, 从而使任选掺杂有铝化合物的磁铁矿层直接地沉淀到步骤(b)中预涂的基材颗粒的表面上,

[0079] (d) 任选地洗涤和过滤所得的产物, 和

[0080] (e) 在 >100°C 至 <180°C 的温度下干燥。

[0081] 作为薄片状氧化铝基材颗粒, 优选采用合成基材, 其由 Al₂O₃ 或上述含少量的 TiO₂ 含量的 Al₂O₃ 组成。这两者都在此称为铝氧化物薄片。

[0082] 如前面已经描述的那样,这些薄片可以以形状、厚度、厚度偏差、表面光滑度、平坦表面和粒度分布的良好控制来制备。这些条件可满足得越好,在它们的色彩性能方面所得颜料的品质和可靠性就越好。

[0083] 例如,如上所述的铝氧化物薄片可通过描述在 EP763573A2 中的方法制备,这是优选的。这些基材薄片含有少量的二氧化钛,使得采用介电层或以赤铁矿 / 磁铁矿层状结构的随后涂覆程序更容易。另外,通过在上述专利申请中给出的限度内改变二氧化钛的量,以及通过改变所需薄片状氧化铝的最终热处理的温度,可以控制颗粒的粒度和厚度,该数据形成颗粒的长径比的基础。根据经验,氧化钛的量越高且最终热处理的温度越高导致具有越高长径比的越大颗粒。但是其中垂直于 c 轴的平面生长为板的六方晶系细小板状颗粒形式的氧化铝(描述在 JP-A39362/1992 中)也会可作用于本发明颜料的透明基材颗粒。

[0084] 如上所述的基材颗粒任选可用至少一种上面已经描述的介电涂层预涂覆。为此目的,可使用在珠光颜料和效果颜料领域普遍已知的程序。特别地,优选湿法化学涂覆程序,特别优选的是使用无机起始材料的湿法化学涂覆方法,因为这些方法易于操纵和控制,这导致包封的基材颗粒本身。

[0085] 通常,用于以介电层、特别是介质金属氧化物或金属氧化物水合物层涂覆基材颗粒的湿法涂覆方法如下进行:将基材颗粒悬浮在水中,并在适于水解以及经选择使得金属氧化物或金属氧化物水合物直接沉淀到小板上而没有任何二次沉淀的情况的 pH 值下将一种或多种可水解的金属盐加入。pH 值通常通过同时计量加入碱和 / 或酸而保持恒定。随后,将颜料分离出、洗涤并干燥以及如果需要进行煅烧,相对于存在的具体涂层可以优化煅烧温度。一般而言,煅烧温度在 250-1000°C 之间,优选在 350-900°C 之间。如果需要且在预涂层应该由若干层组成的情形下,在施加各个涂层之后,可将颜料分离出、干燥,以及如果需要再悬浮用于通过沉淀施加另外的层之前进行煅烧。

[0086] 在用于制备根据本发明的颜料的方法中,煅烧步骤仅仅适用于施加到基材表面上任选存在的预涂层,并且对于层状赤铁矿 / 磁铁矿结构以及对于涂覆到所述赤铁矿 / 磁铁矿层状结构上的所有介电层,将它完全地省去。这归因于通过应用煅烧步骤中一般使用的高温会破坏磁铁矿层的事实。

[0087] 为了完整性,介电预涂层的涂覆也可以在流化床反应器中通过气相涂覆进行,其中例如可以适当利用在 EP0045851 以及 EP0106235 中提出的用于制备珍珠光泽颜料的技术。但显然优选如上所述的湿法涂覆方法。

[0088] 例如,采用如上所述的湿法化学方法,具有二氧化硅层或氧化硅水合物层的透明基材颗粒的涂覆可采用如下所述的程序达到:将硅酸钾或硅酸钠溶液计量加入到要涂覆的材料的悬浮液中并加热到约 50-100°C。通过同时加入稀无机酸如 HCl、HNO₃ 或 H₂SO₄ 将 pH 值保持恒定在大约 6-9。一旦已经达到所需的 SiO₂ 的层厚度,则终止加入硅酸盐溶液。随后将批料搅拌约 0.5h。取决于是否应该获得二氧化硅或氧化硅水合物,所得的层的干燥和 / 或煅烧在适中的或更高的温度,优选大约 120°C 或更高下进行。

[0089] 用于生产珠光颜料的薄片状基材颗粒的湿法化学涂覆方法例如描述在以下文献中:DE1467468、DE1959988、DE2009566、DE2214545、DE2215191、DE2244298、DE2313331、DE2522572、DE3137808、DE3137809、DE3151343、DE3151354、DE3151355、DE3211602 和 DE3235017。

[0090] 为了用根据本发明的赤铁矿 / 磁铁矿层状结构涂覆上述的铝氧化物薄片(经预涂或者未经预涂), 优选采用以下程序:

[0091] 将基材颗粒悬浮在水中。优选, 将该悬浮液加热到 75°C -85°C 的温度。将得到的悬浮液的 pH 值调节到 2-4 之间的值, 并保持恒定。之后, 将水溶性铁(III) 化合物缓慢计量加入悬浮液中, 同时仍保持 pH 值恒定。在完成可溶性铁(III) 化合物的添加之后, 由此使由赤铁矿和 / 或针铁矿组成的薄层沉淀到基材颗粒的表面上, 将 pH 值提升到 5.5-7.5 的值并保持恒定, 并将水溶性铁(II) 化合物以及另外的水溶性铁(III) 化合物添加到该悬浮液中, 逐一添加或作为混合物添加, 后者是优选的。在应将铝化合物结合到磁铁矿层中的情形下(这是优选的), 优选将 pH 值调节到 6.5-7.5 的值并保持恒定。然后, 缓慢地将铝化合物的水溶液计量加入该悬浮液, 在所述铁(II) 和铁(III) 化合物之前, 或之后, 或优选与之同时进行, 同时保持 pH 值恒定。优选将该悬浮液再保持在搅拌下 0.5 小时, 同时仍然保持 pH 值恒定。

[0092] 第一和第二水溶性铁(III) 化合物可以是相同或不同的化合物。优选地, 相同的水溶性化合物用于铁(III) 化合物的第一以及第二添加。第一铁(III) 化合物的添加量经选择满足可以通过使用这种铁(III) 化合物使仅仅非常薄的赤铁矿层沉淀到基材颗粒的表面上。所得的层厚度在一些分子层到大约 5nm 的范围内, 如上所述。相反, 铁(II) 化合物以及与铁(II) 化合物一起添加的第二铁(III) 化合物的量经选择满足铁(II) 离子和铁(III) 离子之间的比例在 9:1-9.7:0.3 之间, 以致磁铁矿可以直接地沉淀到预涂覆的基材颗粒的表面上。虽然预先存在较大过量的铁(II) 化合物, 但是必须提及的是铁(II) 化合物由于工艺条件部分地转化成铁(III) 氧化物, 这导致磁铁矿的直接沉淀。

[0093] 此外, 用于产生磁铁矿层的铁(II) 化合物和铁(III) 化合物的量经选择满足所得的磁铁矿层的层厚度大于赤铁矿层的层厚度。优选地, 所述数量经选择满足磁铁矿层的所得的层厚度是赤铁矿层的层厚度的至少 10 倍。因为赤铁矿层的密度非常相似于磁铁矿层的密度 (5.24g/cm³ 对 5.17g/cm³), 所以以下经验法则适用: 为了涂覆大约 1nm 层厚度的任一材料到 1m² 相应基材上需要大约 5×10⁻³g 赤铁矿或磁铁矿。

[0094] 一般而言, 可以使用以下水溶性的铁化合物: FeSO₄、FeCl₂、Fe(NH₂)₂(SO₄)₂、Fe(NO₃)₂、Fe₂(SO₄)₃、FeCl₃、FeNH₄(SO₄)₂ 或 Fe(NO₃)₃; 尤其优选 FeSO₄ 和 Fe(NO₃)₃。

[0095] 更详细地, 作为水溶性的铁(II) 化合物, 优选可使用 FeSO₄*7H₂O。作为水溶性的铁(III) 化合物, 优选使用 Fe(NO₃)₃*9H₂O。

[0096] 如以前已经提及的那样, 对于本发明磁性颜料非常有利的是包括铝化合物作为磁铁矿层中的掺杂材料。此种 Al 掺杂改进了用另外的如上所述的介电层罩涂磁铁矿层的方便性并另外提高磁铁矿层的稳定性和致密度。有用的 Al 化合物是水溶性的 Al 盐例如 AlCl₃ 和 Al₂(SO₄)₃, 尤其是 Al₂(SO₄)₃*16H₂O 或聚氯化铝溶液(PAC)。可以将这种化合物简单地与上述的铁(II) 和铁(III) 化合物按合适的比例混合, 然后缓慢地施加于已经用至少赤铁矿层预涂的基材颗粒的悬浮液中。添加所述 Al- 化合物的条件如上所述。

[0097] 在磁铁矿层的沉淀完成后, 将所得的颜料分离出来, 任选地洗涤, 并干燥。干燥在大于 100°C 至小于 180°C, 尤其 110°C -140°C 的温度下进行。干燥步骤的时间在 0.5-12 小时之间。

[0098] 任选地, 然后将可以将所得的颜料分级以进一步限制其粒度分布。

[0099] 优选地,上述方法在惰性气体气氛,例如使用氮气、氩气等的情况下进行。

[0100] 对所得的颜料的色彩特性关键的是,在已经将赤铁矿 / 磁铁矿层状结构涂覆到任选预涂的基材颗粒上后,不进行温度高于 200°C 的煅烧步骤。

[0101] 通过上述方法获得的根据本发明的颜料显示有光泽的黑色体色和弱或非常弱的蓝色干涉色。当无色介电层,优选低折射指数层,特别是由氧化硅水合物组成的那些层位于磁铁矿层上面时,可以更加削弱所述弱的蓝色干涉色。

[0102] 因此,在本发明的另一个实施方案中,亮黑色颜料含有至少一个在赤铁矿 / 磁铁矿层状结构上面,即在磁铁矿层上面的另外的介电层,该介电层能够削弱位于下方的颜料的干涉色。

[0103] 为此目的,一旦已经将赤铁矿 / 磁铁矿层状结构施加到基材颗粒上,就将至少一个另外的介电层涂覆到磁铁矿层上。这些附加的介电层的涂覆优选可以在上述的干燥步骤之前进行,但是中间干燥步骤也是可能的。任选地,可以在将每个介电层涂覆到预涂的基材颗粒上后执行洗涤和 / 或过滤步骤。

[0104] 介电层的材料优选选自介电金属氧化物和 / 或金属氧化物水合物。优选地,如果仅仅有一个施加到磁铁矿层上的单一介电层(能够通过其自己产生或抑制干涉色),则该单一介电层优选由无色低折射指数介电材料组成。最优选的是施加直接地位于磁铁矿层上面的氧化硅水合物的单一介电层。

[0105] 取决于在磁铁矿层上面的低折射指数介电层的厚度,削弱由位于下方的颜料产生的干涉色。所得的颜料显示深黑色体色,仅仅轻微的蓝色干涉色、高遮盖力以及强光泽。不可以观察到角度依赖性干涉色(随角异色)。

[0106] 介电层的施加,尤其是无色低折射指数氧化硅水合物介电层的施加的细节已经在之前进行了描述。

[0107] 接下来,可以将另外的介电层施加在第一介电层上面,该另外的介电层充当在颜料应用介质方面的保护层并且是所谓的后涂层,不能够为所得的颜料赋予或削弱干涉色。这些无机介电层以及也可以施加在其上的有机保护层已经在前面进行了某种程度的描述。

[0108] 具有上述特性的本发明亮黑色颜料适于在应用介质中使用,这尤其依赖深黑色颜色和高光泽,特别是汽车应用、化妆品应用或印刷介质。当然,它们还可以在其中黑色颜料一般有用的其它应用中应用。

[0109] 因此,本发明的一个目的通过将根据本发明的亮黑色颜料用于将油墨、油漆、清漆、涂料组合物、塑料、膜片、纸张、陶瓷、玻璃、化妆品和药物制剂着色、用于激光标记和用于将各种溶剂内容物的颜料制剂着色的用途解决。

[0110] 特别优选的是它们在化妆品制剂、印刷油墨和汽车油漆或汽车涂装组合物例如汽车漆中的应用。

[0111] 取决于亮黑色颜料的实际粒度,印刷油墨可包括通常用于印刷操作的所有类别的印刷油墨,其包括丝网印刷油墨,凹版印刷油墨如凹雕印刷油墨,胶版印刷油墨,柔性版印刷油墨以及喷墨印刷油墨,仅提及少数。因为根据本发明的亮黑色颜料显示小粒度,所以它们可以有利地用于几乎所有常用的印刷方法,包括当将应使用大颜料时不可用的那些,例如凹版印刷方法。

[0112] 由于它们优异的光泽和黑度,本发明颜料尤其可用于化妆品应用,既在装饰性化

妆品领域又用于个人护理品。当根据本发明的颜料与吸收颜料、染料和 / 或其它效果颜料一起使用时,用它们可以在各种应用介质中达到特别的效果,例如在用于睫毛膏、眼线膏和眼线笔的化妆品制剂中。在这些介质中,它们显示在相当黑度下比至今使用的黑色云母颜料更好的光泽度和遮盖力。

[0113] 为此目的,可以将根据本发明的亮黑色颜料结合在含任何类型的化妆品原材料和助剂的制剂中。它们尤其包括油、脂肪、蜡、成膜剂、防腐剂 and 助剂例如增稠剂、流变添加剂和 / 或表面活性助剂。

[0114] 本发明另一个目的也由含本发明颜料的产品解决。一般而言,本发明的颜料可应用于可利用本发明颜料的特性之一,即它们的色彩或它们还显示的磁性性能,或者这两种特性的任何产品。

[0115] 特别地,本发明的颜料可以高度有利地用于装饰性产品,化妆品制剂,汽车漆或印刷油墨,其中它们优异的光学特性是高度期望的。

[0116] 不言而喻,根据本发明的亮黑色颜料可与有机以及无机着色剂和颜料,特别是与任何种类的效果颜料混合使用。有机颜料和着色剂例如是单偶氮颜料,双偶氮颜料,多环颜料,阳离子、阴离子或非离子着色剂。无机着色剂和颜料例如是白色颜料、彩色颜料、另外的黑色颜料或效果颜料。合适的效果颜料的实例是金属效果颜料、珠光颜料或干涉颜料,其通常基于单或多涂覆的云母、玻璃、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 等的小板。这些颜料的结构和具体特性的实例公开在特别是 RD471001 或 RD472005 中,其全部内容将包括入本说明书作为参考。

[0117] 此外,可与本发明亮黑色颜料混合使用的另外的着色剂是任意类型的发光的着色剂和 / 或颜料以及全息颜料或 LCP (基于液晶聚合物的颜料)。

[0118] 根据本发明的颜料可与通常使用和可商购的颜料和填料以任何希望的混合比使用。对于本发明的颜料与其它颜料和着色剂使用的限制仅在于任何混合物会很大程度上干扰或限制根据本发明的颜料的色彩性能的情况下设定。

[0119] 在下面的实施例中更详细地描述本发明,但本发明不应局限于此。

具体实施方式

[0120] 实施例 1 :

[0121] 将 100g 铝氧化物薄片(具有次要含量 TiO_2 的 Al_2O_3 , 平均厚度 150nm, $D_{50}14 \mu m$) 悬浮在去离子水中。将该悬浮液加热到 $80^\circ C$ 同时搅拌。将氮气缓慢地添加到该反应容器中。通过将酸性化合物计量加入该悬浮液(HCl, 大约 17.5wt%)调节 pH 值并保持恒定到 3.0。在仍保持 pH 值恒定的同时,将 $Fe(NO_3)_3$ 溶液(100ml, 在 100ml 去离子水中的 5.06g 的 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)加入该悬浮液。通过加入碱性组合物(NaOH, 约 30wt%)至该悬浮液中而将 pH 值提高到约 7.0。在保持 pH 值恒定的同时,将 Al 组分和 Fe (II) 和 Fe (III) 组分的水溶液(2000ml, 在 2000ml 去离子水中的 720.4g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、4.5g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 和 45.1g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)缓慢地计量加入该悬浮液中,然后将该悬浮液在搅拌下再保持 30 分钟。随后,添加水玻璃溶液(大约 38.5g, 26% 作为 SiO_2 形式),同时仍然保持 pH 值恒定。保持该悬浮液大约 2 小时,然后通过过滤将所得的颜料分离出来并用去离子水洗涤。

[0122] 最终,在大约 $120^\circ C$ 的温度下干燥所得的颜料并筛分。

[0123] 得到的颜料显示出具有鲜明光泽以及高遮盖力的亮黑色粉末颜色。

[0124] 通过使用 Minolta CR-300 设备 (Konica Minolta Holdings, Inc. 的产品) 测量粉末颜色。所得的 L 值是 47.03, a 值是 0.9, b 值是 -1.02 且色品是 1.36。

[0125] 如下制备漆卡: 将 0.5g 根据实施例 1 的颜料与 9.5g 标准 NC- 丙烯酸酯漆 (可以从 Merck KGaA 按照目录获得) 混合。利用棒涂覆机 (No. 20) 将所得的混合物涂覆到常用的黑 / 白色条形纸上并干燥。通过使用如上所述的 Minolta 设备测量所得的色彩特性。L 值经测定为 28.41, a 值是 0.59, b 值是 -1.06, 且色品经测定为 1.21。

[0126] 实施例 2:

[0127] 重复实施例 1 的程序, 不同之处在于不将氧化硅水合物层施加到所述磁铁矿层上。

[0128] 用于实施例 1 和 2 的相应量可以从表 1 取得。

[0129] 表 1:

样品	基材	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	SiO ₂
	g	g	g	g
实施例 1	100	1	155	10
实施例 2	100	1	155	0

[0131] 根据实施例 1 和 2 的颜料通过 Minolta300 设备测量的色彩值列在下表 2 中。另外, 为了对比还测量市售黑色云母颜料 [涂有 TiO₂ 和 Fe₃O₄ 的云母 (Iriodin® 600, Merck KGaA 的产品)]。

[0132] 表 2:

[0133]

样品	粉末颜色				漆卡颜色			
	L	a	b	C	L	a	b	C
实施例 1	47.03	0.90	-1.02	1.36	28.41	0.59	-1.06	1.21
实施例 2	48.85	2.80	-3.45	4.44	28.02	2.22	-3.75	4.36
云母黑	39.45	0.10	-0.45	0.46	23.60	0.28	-1.28	1.31

[0134] 至于黑度 (C- 值), 根据本发明的颜料与云母黑相当, 但是显示由 a- 和 b- 值证实的略微蓝色的干涉色。实施例 1 中的施加到磁铁矿层上的氧化硅水合物层显著地削弱这种干涉色。因为由 Minolta300 设备测量的 L 值是指亮度而不是光泽, 如上所述制备另外的刮涂漆卡并通过使用 Hunter Associates laboratory, Inc. 制得的型号 D25 光学传感器在 Hunter Lab 系统中评价每个样品的光泽。所得的 Hunter-Lab 值列在下表 3 中, 其中 L 是指光泽且 a- 和 b- 值也在光泽角下测量:

[0135] 表 3:

[0136]

样品	漆卡 (Hunter)			
	L	a	b	C
实施例1	34.95	0.29	-2.02	2.04
实施例2	35.14	1.78	-4.34	4.69
云母黑	28.96	0.55	-1.74	1.82

[0137] 从表3可以看出,根据本发明实施例1和2的颜料的光泽值比云母黑的好得多。虽然实施例1和云母黑的a-、b-和c-值是相当的,但是实施例2显示略微蓝色的干涉色。尽管有这种轻微干涉,但是强制的光泽给人印象深刻以致根据实施例1和2的颜料尤其对于化妆品应用是非常令人感兴趣的。

[0138] 另外,对于不同应用,包括化妆品、汽车和印刷应用,颜料的遮盖力是非常令人感兴趣的,因为它尤其决定对于在应用介质中获得深黑色色彩结果所必要的颜料浓度。

[0139] 可以通过计算刮涂卡片的白色和黑色部分之间亮度L的差异评价本发明颜料的遮盖力。遮盖力越高,通过Minolta CR-300测量的刮涂卡片的白色和黑色部分之间的L-差值越小。结果列在下表4中:

[0140] 表4:

[0141]

样品	L值 (Minolta 300)		
	白色卡	黑色卡	差值
实施例1	30.53	28.41	2.12
实施例2	30.18	28.02	2.16
云母黑	27.08	23.60	3.48

[0142] 从表4中可以看出,根据实施例1和2的颜料的遮盖力高于云母黑的遮盖力。

[0143] 对比实施例2、3和4:

[0144] 为了进一步对比,使用不同基材颗粒进行对比实施例2-4。为此目的,重复实施例1的程序,不同之处在于将 Fe_3O_4 层的涂覆量调节到实现暗蓝色干涉色,和另外改变氧化硅水合物外层的存在。

[0145] 细节列在下表5中:

[0146] 表5:

[0147]

样品	基材	基材的数量	Fe_2O_3	Fe_3O_4	SiO_2
		g	g	g	g
对比实施例2	Al_2O_3 薄片	100	1	120	0
对比实施例3	Al_2O_3 薄片	100	1	120	12.5
对比实施例4	云母	100	1	141	0

[0148] 具有平均厚度 220nm 的 Al_2O_3 - 薄片 $D_{50}:18\mu m$

[0149] 云母薄片 $D_{50}:18\mu m$

[0150] 通过 Minolta300 测量的色彩性能如下：

[0151] 表 6：

[0152]

样品	粉末颜色				漆卡颜色			
	L	a	b	C	L	a	b	C
对比实施例 2	47.86	0.09	-8.10	8.10	27.69	-2.15	-8.17	8.45
对比实施例 3	47.49	-0.57	-3.71	3.75	28.20	-0.64	-6.92	6.95
对比实施例 4	46.83	0.60	-0.34	0.68	23.76	1.08	0.65	1.26

[0153] 至于使用上面说明的 Hunter-Lab 值测量的光泽,测定以下数据：

[0154] 表 7：

[0155]

样品	漆卡 (Hunter)			
	L	a	b	C
对比实施例 2	35.49	-1.33	-8.58	8.68
对比实施例 3	35.79	-0.31	-7.01	7.02
对比实施例 4	30.44	0.72	-0.22	0.75

[0156] 在表 8 中,根据上述的方法计算对比实施例中每一个的遮盖力：

[0157] 表 8：

[0158]

样品	L 值 (Minolta 300)		
	白色卡	黑色卡	差值
对比实施例 2	30.97	27.69	3.28
对比实施例 3	33.78	28.20	5.58
对比实施例 4	29.46	23.76	5.70

[0159] 结果,根据对比实施例的颜料都不像本发明颜料那样满足有吸引力的黑度、低干涉色、高光泽和高遮盖力的所有要求。

[0160] 基于铝氧化物薄片(不满足根据本发明的长径比)的颜料显示比具有相同粒度的云母颜料高的光泽,但是干涉色太强,不论是否另外涂有氧化硅水合物层。另一方面,黑色云母颜料提供好的黑度和低干涉色,但是光泽不足。当与根据本发明的颜料相比时,根据对比实施例的颜料都不显示足够的遮盖力。