



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110182834 B

(45) 授权公告日 2021.09.21

(21) 申请号 201910466121.8

(22) 申请日 2019.05.30

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110182834 A

(43) 申请公布日 2019.08.30

(73) 专利权人 浙江瑞成新材料股份有限公司  
地址 325401 浙江省温州市平阳经济开发  
区昆敖大道丰山段

(72) 发明人 柳继成 穆彬 张海滨 李善云  
郭永城 温正助 郑洁 孔令利  
龚昌港 霍海元

(74) 专利代理机构 上海市锦天城律师事务所  
31273  
代理人 陆少凡

(51) Int. Cl.  
C01F 7/02 (2006.01)  
C09D 7/61 (2018.01)

(56) 对比文件

CN 105645445 A, 2016.06.08

CN 1150165 A, 1997.05.21

CN 104986786 A, 2015.10.21

CN 103359764 A, 2013.10.23

CN 101541681 A, 2009.09.23

WO 2006101306 A1, 2006.09.28

US 2014322536 A1, 2014.10.30

CN 105645445 A, 2016.06.08

Zhu Li-hui et al.. "Morphology control of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> platelets by molten salt synthesis".《Ceramics International》.2010, 第37卷(第1期), 第249-255页.

张倩影 等. "添加剂在熔盐法合成片状  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的作用".《材料研究学报》.2008, 第22卷(第2期), 第205-208页.

审查员 孙孔飞

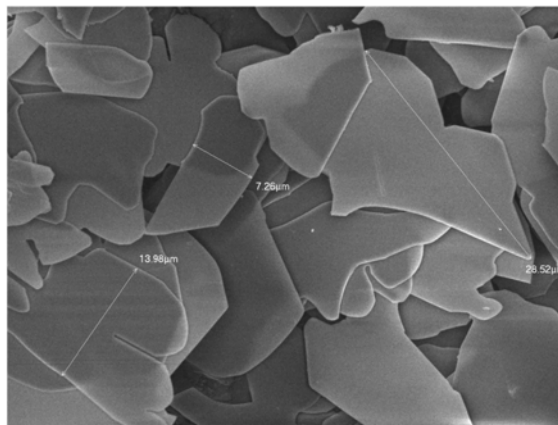
权利要求书1页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称

片状  $\alpha$ -氧化铝的制备方法和片状  $\alpha$ -氧化铝

(57) 摘要

一种片状  $\alpha$ -氧化铝的制备方法和片状  $\alpha$ -氧化铝, 所述片状  $\alpha$ -氧化铝的制备方法采用拟薄水铝石直接作为铝源以制备片状  $\alpha$ -氧化铝; 所述拟薄水铝石的孔容为0.5ml/g-1.2ml/g, 所述拟薄水铝石的比表面积为250m<sup>2</sup>/g-360m<sup>2</sup>/g。所述制备方法能够减少能耗, 并且, 制作的片状  $\alpha$ -氧化铝具有作为珠光颜料基材的良好性能。



1. 一种片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法,其特征在于,采用拟薄水铝石直接作为铝源以制备片状 $\alpha$ -氧化铝;所述拟薄水铝石的孔容为0.5ml/g-1.2ml/g,所述拟薄水铝石的比表面积为 $250\text{m}^2/\text{g}$ - $360\text{m}^2/\text{g}$ ;制备的所述片状 $\alpha$ -氧化铝的粒度分布 $D_{50}$ 为 $18\mu\text{m}$ - $28\mu\text{m}$ ,厚度为 $0.3\mu\text{m}$ - $0.5\mu\text{m}$ ;

具体包括以下步骤:

将所述拟薄水铝石分散在水中,制成质量分数为20%-40%的第一混合液;

在所述第一混合液中加入晶体生长调节剂,制成第二混合溶液;

对所述第二混合溶液进行干燥,得到粉末;

将所述粉末与熔盐混合,在所述混合后进行煅烧,所述煅烧采用的温度为 $1000^\circ\text{C}$ - $1400^\circ\text{C}$ ,所述煅烧采用的时间为2h-5h,所述煅烧生成 $\alpha$ -氧化铝晶体;

对所述 $\alpha$ -氧化铝晶体进行保温和冷却;

所述晶体生长调节剂为可溶性钛盐,所述可溶性钛盐的添加量以二氧化钛的质量计,所述二氧化钛的质量占所述拟薄水铝石中三氧化二铝质量的0.1%-4%;或者,所述晶体生长调节剂为可溶性磷酸盐,所述可溶性磷酸盐的添加量以五氧化二磷的质量计,所述五氧化二磷的质量占所述拟薄水铝石中三氧化二铝质量的0.1%-3%。

2. 如权利要求1所述的片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法,其特征在于,还包括在第一温度下对所述第一混合液搅拌第一时间,所述第一温度为 $60^\circ\text{C}$ - $80^\circ\text{C}$ ,所述第一时间为15min-30min。

3. 如权利要求2所述的片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法,其特征在于,还包括在第二温度下对所述第二混合液搅拌第二时间,所述第二温度为 $20^\circ\text{C}$ - $80^\circ\text{C}$ ,所述第二时间为30min-90min。

4. 如权利要求1所述的片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法,其特征在于,所述保温采用的温度为 $1000^\circ\text{C}$ - $1400^\circ\text{C}$ 。

5. 如权利要求1所述的片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法,其特征在于,所述熔盐为硫酸钠、硫酸钾、氯化钠、氯化钾、硫酸锂、氯化锂、氟化钠和氟化钾的一种或多种组合。

6. 如权利要求1所述的片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法,其特征在于,还包括在所述冷却之后进行洗涤。

7. 一种片状 $\alpha$ -氧化铝,其特征在于,采用如权利要求1-6任意一项所述的制备方法制备。

## 片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法和片状 $\alpha$ -氧化铝

### 技术领域

[0001] 本发明属于无机粉体材料领域,涉及 $\alpha$ -氧化铝,并涉及它们在油漆(paint)、工业涂料、汽车涂料、印刷油墨、化妆品制剂中的用途,特别是作为效果颜料的透明基材(substrate),尤其是涉及一种片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法。

### 背景技术

[0002] 传统珠光颜料的基材,一般为天然云母。天然云母作为珠光颜料的基材,需要经过筛选、粉碎、研磨和分级。由于天然云母本身的杂质,以及研磨后云母厚度及直径的不均匀性,都导致了传统珠光颜料性能上的一些缺点,如:颜色不鲜艳及色饱和度不高等。随着人们对珠光颜料要求的不断提高,传统的以云母为基材的珠光颜料,已不能满足人们的需求。

[0003] 人工合成的片状 $\alpha$ -氧化铝( $Al_2O_3$ )基材,具有天然云母基材无法获得的设计自由度和物理化学性能。在合成片状 $\alpha$ -氧化铝过程中,可以消除或控制杂质的引入,同时使产品具有狭窄的粒径分布和大的径厚比,并且产品可以几乎完全无色又具有光滑平整的表面,而且这种片状氧化铝在水中具有良好的分散性。因此,它是优质珠光颜理想理想的基材。

[0004] 片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法多种多样,最常用的方法主要有熔盐法、高温烧结法、水热(醇热)法、涂膜法、溶胶-凝胶法和机械法等。但除了熔盐法外,其他方法由于制得的片状氧化铝粒径小,径厚比小,表面不光滑,分散性差,不能作为合成珠光颜料所需的基材。

[0005] 熔盐法制备的片状氧化铝粉体具有独特的性质。由于物质在熔盐中的迁移速率远远高于固相反应,所以熔盐法可以显著降低反应温度和缩短反应时间;其次,熔盐法通过调整熔盐用量和类型、反应温度及时间、添加适量的晶体生长调节剂等等能有效地控制片状氧化铝的尺寸和形状,能够合成出粒径分布均匀,径厚比大,表面光滑的片状氧化铝。

[0006] US5702519采用熔盐法制备出了片状氧化铝粉体。该方法以水溶性无机铝盐作为铝源,硫酸盐作为熔盐,以少量磷酸盐和硫酸氧钛为晶体生长调节剂,将它们溶解于大量水后,与等化学量的碳酸盐水溶液中和,制得氢氧化铝的溶胶,再加热干燥,脱去大量的水,经过1200℃高温烧结5h,制备出了六角片状结构的氧化铝粉体。所得的这种片状氧化铝粉体,粒径在3-22 $\mu$ m之间,厚度约200-300nm,径厚比大于40。此方法需要大量的水来溶解无机铝盐、硫酸盐、碳酸盐和晶体生长调节剂,使得后续的干燥脱水过程要脱去大量的水,因此前后均需要耗费大量能源。并且。此方法晶体生长调节剂与氢氧化铝之间结合不均匀,造成晶体生长调节剂在熔盐中向氧化铝迁移效率不高,制得的片状氧化铝粒径较小,粒径分布不均匀,以此为基材制备的珠光颜料闪烁度不强。

[0007] US2016046812A1披露了另一种制备片状氧化铝的方法,以及以此为基材制作珠光颜料的方法。其同样使用了无机铝盐作为铝源,以锌和锡的无机盐作为晶体生长调节剂。此方法同样需要大量的水溶解无机盐,并且在得到氢氧化铝胶体后,需要4到30小时的熟化阶段,能耗高,生产周期长。

[0008] CN101541681A、CN1150165A、CN1936114A、CN101660204A和CN104925843A的中国发明专利申请,公开的方法中,大多选择无机铝盐或复合铝盐为铝源,采用硫酸钠和硫酸钾的

混合物为熔盐,选择钛盐、锡盐、锌盐或磷酸盐为晶体生长调节剂。这些方法同样需要大量的水,能耗高,且制得的片状氧化铝粒径小,不能满足作为珠光颜料基材的要求。

[0009] 实现一种用水量少且能耗低的片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法,成为业界的一种强烈需求,同时,希望制作的片状 $\alpha$ -氧化铝具有更好的性能。

## 发明内容

[0010] 本发明解决的问题是提供片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法和片状 $\alpha$ -氧化铝。

[0011] 本发明提供的片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法,采用拟薄水铝石直接作为铝源,制备片状 $\alpha$ -氧化铝。

[0012] 直接以拟薄水铝石作为铝源,来制备片状 $\alpha$ -氧化铝而非其它的氧化铝,是一种新的方法,这种片状 $\alpha$ -氧化铝,通常粒径尺寸在微米级别,是适用于作为珠光颜料基材的,并且,本发明提供的相应制备方法所制备的片状 $\alpha$ -氧化铝,粒径在微米级别,平均粒径大(即粒度分布 $D_{50}$ 大),粒径分布均匀,径厚比大,没有孪晶,容易分散等优点。为实现对这种片状的且粒径在微米级别的 $\alpha$ -氧化铝的制备,本发明配合以下条件和步骤来进行。

[0013] 本发明选择的所述拟薄水铝石中,所述拟薄水铝石的孔容优选为 $0.5\text{ml/g}$ - $1.2\text{ml/g}$ ,所述拟薄水铝石的比表面积优选为 $250\text{m}^2/\text{g}$ - $360\text{m}^2/\text{g}$ 。如果所述拟薄水铝石的孔容和比表面积指标小于相应范围,相应的硫酸氧钛和磷酸钠等晶体生长调节剂,不能最大限度地覆盖尽可能多的拟薄水铝石表面,不利于片状 $\alpha$ -氧化铝的生产。如果所述拟薄水铝石的孔容和比表面积指标大于相应范围,说明其内部孔径很小,相应的水溶液不容易润湿小的孔径内壁,造成硫酸氧钛和磷酸钠等晶体生长调节剂分布不均匀,得到的最终片状氧化铝产品粒径分布不均匀。

[0014] 其中,孔容通常指物料粉末颗粒内部的微孔体积,即单位固体物质内部的孔穴体积,它也是衡量物料活性高低的一个重要指标。比表面积即单位固体物质所具有的总面积(包括外表面积和内孔面积),是表示物料活性大小的技术指标之一。

[0015] 前面所述,相应的制备步骤是重要的,在本发明中,包括以下步骤:

[0016] 将所述拟薄水铝石分散在水中,制成质量分数为 $20\%$ - $40\%$ 的第一混合液;

[0017] 在所述第一混合液中加入晶体生长调节剂(晶体生长调节剂可以是溶液态),制成第二混合溶液;

[0018] 对所述第二混合溶液进行干燥,得到粉末;

[0019] 将所述粉末与熔盐混合,在所述混合后进行煅烧,所述煅烧采用的温度为 $1000^\circ\text{C}$ - $1400^\circ\text{C}$ ,所述煅烧生成 $\alpha$ -氧化铝晶体;

[0020] 对所述 $\alpha$ -氧化铝晶体进行保温和冷却。

[0021] 上述制备方法步骤中,所述拟薄水铝石分散在水中时,是分散在尽量少的水里,相应的第一混合液中,固体质量分数很高。这一步骤,不同于现有方法的第一步,即现有方法通常是采用大量水来完全溶解相应熔盐和铝盐。本发明的方法,相应的水只要需要用来保证所述拟薄水铝石能够在水里分散开。

[0022] 上述制备方法步骤中,还可以包括在第一温度下对所述第一混合液搅拌第一时间,所述第一温度为 $60^\circ\text{C}$ - $80^\circ\text{C}$ ,所述第一时间为 $15\text{min}$ - $30\text{min}$ 。这一搅拌步骤,目的是为了

使相应的拟薄水铝石充分润湿。

[0023] 上述制备方法步骤中,还可以包括在第二温度下对所述第二混合液搅拌第二时间,所述第二温度为20℃-80℃,所述第二时间为30min-90min。这一搅拌步骤,目的是为了第二混合液充分混合均匀。

[0024] 上述制备方法步骤中,所述晶体生长调节剂溶液为可溶性钛盐(可溶性钛盐可以是溶液态加入),所述可溶性钛盐溶液的添加量以二氧化钛的质量计,所述二氧化钛的质量占所述拟薄水铝石中三氧化二铝质量的0.1%-4%。

[0025] 可溶性的钛盐溶液可以是比如:硫酸氧钛溶液、四氯化钛溶液或三氯化钛溶液。可溶性钛盐溶液的作用包括调节片状氧化铝的形貌和厚度,以减少孪晶和团聚,改善产品分散性。

[0026] 或者,上述制备方法步骤中,所述晶体生长调节剂溶液为可溶性磷酸盐(可溶性磷酸盐可以是溶液态),所述可溶性磷酸盐溶液的添加量以五氧化二磷的质量计,所述五氧化二磷的质量占所述拟薄水铝石中三氧化二铝质量的0.1%-3%。

[0027] 可溶性磷酸盐溶液是一类统称,它可以包括磷酸盐溶液、偏磷酸盐溶液或磷酸溶液等,可以是比如:磷酸钠溶液、磷酸二氢钠溶液、六偏磷酸钠溶液或磷酸溶液等等。可溶性磷酸盐溶液的作用时,降低片状氧化铝的厚度,提高径厚比。可溶性磷酸盐也可以是固体,如十二水合磷酸钠。

[0028] 另外,也可以同时将可溶性钛盐(溶液或固体)和可溶性磷酸盐(溶液或固体)作为晶体生长调节剂(溶液或固体),此时可以将两者的有益效果叠加。

[0029] 其它情况中,可溶性的钛盐也可以为锆盐、锌盐或锡盐等中的一种或几种替换,或者晶体生长调节剂在钛盐、锆盐、锌盐和锡盐等中的一种或几种选择。

[0030] 上述制备方法步骤中,所述干燥方式具体可以是烘干。例如,可以是将相应的所述第二混合液放入100℃~130℃(如120℃)的烘箱中,烘干2-5小时,得到干的粉末。也可以采用其它干燥方式,只要能烘干水分即可。又例如,可以采用在70℃下的真空干燥方式。

[0031] 上述制备方法步骤中,所述煅烧,具体可以是将粉末与硫酸钠和硫酸钾等熔盐,充分混合,再放入到刚玉坩埚内。然后将坩埚放入马弗炉中,在相应温度下进行煅烧。

[0032] 由上述过程可知,本发明使用所述拟薄水铝石做铝源,并且,相应的熔盐,是在铝源与晶体生长调节剂混合后,再在后一步骤中加入的,这样,就可以节省大量水,同时,也就可以节省随后烘干步骤所消耗的能源。

[0033] 上述制备方法步骤中,所述保温采用的温度为1000℃-1400℃。保温时间可以是2h-5h。保温是让晶体稳定地生长。

[0034] 上述制备方法步骤中,冷却方式可以是自然冷却。也可以采用程序控制降温的冷却方式,这种降温冷却速度会慢些,能够提供晶体生长一个缓慢降温的环境,晶体会生长的更均匀,粒径更大,分布更窄。

[0035] 上述制备方法步骤中,所述熔盐可以为硫酸钠、硫酸钾(硫酸钠和硫酸钾前已述)、氯化钠、氯化钾,硫酸锂、氯化锂、氟化钠和氟化钾的一种或多种组合。

[0036] 上述制备方法步骤中,还可以包括在所述冷却之后进行洗涤。对应前述煅烧过程,相应的洗涤过程可以是:从坩埚中刮出高温煅烧后的产物,将该产物用大量蒸馏水溶解,然后过滤,再以蒸馏水洗涤以除去里面残留的熔盐,洗涤后不溶物放置于烘箱干燥就得到片状 $\alpha$ -氧化铝。

[0037] 本发明的技术方案直接采用拟薄水铝石为铝源,拟薄水铝石通过特殊选择,能够适用于片状 $\alpha$ -氧化铝的制备。

[0038] 同时,本发明的技术方案中,采用了先制备粉末,之后再加相应熔盐的步骤,因此,用水量少,干燥过程需要干燥的水分也少,因此,能耗低。

[0039] 本发明的技术方案采用大孔容拟薄水铝石为铝源,拟薄水铝比表面积大,因此晶体生长调节剂可更均匀的吸附在拟薄水铝石的孔径结构表面,提高了调节氧化铝晶体长成片状的效率。

[0040] 本发明为此还得到了前述制备方法而来的片状 $\alpha$ -氧化铝,即片状 $\alpha$ -氧化铝采用如前所述的制备方法制备。由前述制备方法制备的片状 $\alpha$ -氧化铝,并非单单指强调单片片状 $\alpha$ -氧化铝的各参数指标提高,同时也更多的是指作为产品的粉末总体参数性能的提高。

[0041] 所述片状 $\alpha$ -氧化铝粒度分布 $D_{50}$ 为 $18\mu\text{m}$ - $28\mu\text{m}$ ,粒度分布 $D_{50}$ 也被称为中值直径或粒度分布的中间值,其是累积分布中50%处颗粒直径的值,并且是表征颜料粒度的重要参数之一。所述片状 $\alpha$ -氧化铝厚度为 $0.3\mu\text{m}$ - $0.5\mu\text{m}$ 。由此可知,本发明的片状 $\alpha$ -氧化铝径厚比大。

[0042] 本发明的片状 $\alpha$ -氧化铝平均粒径(粒度分布 $D_{50}$ )大,粒径分布均匀,径厚比大,没有孪晶,容易分散。

[0043] 本发明提供的片状 $\alpha$ -氧化铝,还具有能够在化妆品中有运用的相应用途,如作为化妆品功能填料颜料,用于在装饰和个人护理用品中应用和使用。

[0044] 由于相应的片状 $\alpha$ -氧化铝的参数和性质,这种片状 $\alpha$ -氧化铝光滑性好,能够用于制作出具有良好皮肤触感的化妆品,并且相应的化妆品与皮肤具有良好而持久的粘附性。

[0045] 采用此片状 $\alpha$ -氧化铝的填料颜料能够具有良好透明度,以改善肤色,遮盖不均匀的肤色,提供轻盈和自然的修饰,实现更自然的妆容。

[0046] 粒度、厚度、长径比、形状、表面性能和折射率等,影响片状 $\alpha$ -氧化铝的性能。粒度显著影响片状 $\alpha$ -氧化铝作为填料颜料时的着色。粒度越小,片状 $\alpha$ -氧化铝表面面积越大,由此提高着色性和增强反射性,以及提供更生动的颜色。

[0047] 本发明的片状 $\alpha$ -氧化铝可以用于油墨、涂料,优选汽车涂料和塑料中,并且,可以含有合适的掺杂物,部分掺杂物可以有助于作为用于粒度、厚度、光学性能和表面形态的调节剂,并且可以抑制颜色的功能促进厚度减小和颗粒生长并防止团聚。

[0048] 本发明的片状 $\alpha$ -氧化铝可以涂覆有一个或多个金属氧化物层,其中,有些金属氧化物层可以作为高折射率层,厚度取决于期望的干涉颜色。也可以涂覆有合适的无色低折射率材料。

[0049] 本发明的片状 $\alpha$ -氧化铝还可以具有作为外层的半透明金属层。金属层可以为一层或多层。也可以涂覆有作为顶层的有机染料。

[0050] 本发明的片状 $\alpha$ -氧化铝可以包覆有下列一个或多个层: $\text{TiO}_2$ 层、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 层、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 层、 $\text{SiO}_2$ 层、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层和 $\text{SnO}_2$ 。可以通过湿化学涂覆(可以使用针对珠光颜料制剂开发的湿化学涂覆方法),或者通过CVD或PVD方法涂覆。

[0051] 本发明的片状 $\alpha$ -氧化铝用于效果颜料中,适用于所有类型的组合物中,包括塑料、化妆品,和特别是在汽车漆料中。

[0052] 片状 $\alpha$ -氧化铝和基于片状 $\alpha$ -氧化铝的效果颜料与多种颜色体系相容,包括了漆料、汽车涂料、工业涂料、印刷油墨和化妆品制剂领域的颜色体系。为了制备用于例如凹版

印刷、柔版印刷、胶版印刷和胶版上漆的印刷油墨,多种粘合剂特别是水溶性等级的粘合剂。

[0053] 本发明的片状 $\alpha$ -氧化铝与下列物质的共混物的形式使用:有机染料、有机颜料或其他颜料,例如透明和不透明的白色、彩色和黑色颜料,薄片状氧化铁,有机颜料,全息颜料,液晶聚合物和基于金属氧化物涂覆的云母和 $\text{SiO}_2$ 薄片的常规的透明、彩色和黑色光泽颜料等。

[0054] 本发明的片状 $\alpha$ -氧化铝可以用于着色涂覆材料,农用塑料膜,按钮糊、用于种子包衣,用于食物着色,药剂或化妆品制剂的涂覆。

[0055] 本发明的片状 $\alpha$ -氧化铝可以用于漆料和用于凹版、胶版或丝网印刷的印刷油墨的粘合剂体系。如在漆料、涂料、汽车涂料、汽车涂饰、工业涂料、漆料、粉末涂料、印刷油墨、防伪印刷油墨、塑料、陶瓷材料的领域的制剂中的用途。

[0056] 本发明的片状 $\alpha$ -氧化铝可以用在玻璃、纸张、纸张涂料、用于电子照相印刷工艺的调色剂、种子、温室覆膜、用于机器或装置绝缘的导热、自支撑、电绝缘、柔性片材中、在纸和塑料的激光标刻中用作吸收剂,在塑料的激光焊接中用作吸收剂,含有水、有机和水性溶剂的颜料浆中,颜料制剂和干制剂中,例如颗粒,例如在工业和汽车行业中的透明涂层,遮光剂中,用作填料,特别是在汽车涂料和汽车涂饰中。

## 附图说明

[0057] 图1是实施例一中片状 $\alpha$ -氧化铝的粒径分布曲线图;

[0058] 图2是实施例二中片状 $\alpha$ -氧化铝的粒径分布曲线图;

[0059] 图3是实施例三中片状 $\alpha$ -氧化铝的粒径分布曲线图;

[0060] 图4是实施例四中片状 $\alpha$ -氧化铝的粒径分布曲线图;

[0061] 图5是实施例五中片状 $\alpha$ -氧化铝的粒径分布曲线图;

[0062] 图6是实施例六中片状 $\alpha$ -氧化铝的粒径分布曲线图;

[0063] 图7是实施例六中片状 $\alpha$ -氧化铝的扫描电镜照片图;

[0064] 图8是实施例六中片状 $\alpha$ -氧化铝的另一张扫描电镜照片图;

[0065] 图9是对比例中片状 $\alpha$ -氧化铝的粒径分布曲线图。

## 具体实施方式

[0066] 本发明提供一种新的片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法,并提供了相应制备得到的片状 $\alpha$ -氧化铝,为更加清楚的表示,下面结合附图对本发明做详细的说明。

[0067] 实施例一

[0068] 一种片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法。

[0069] 采用22g拟薄水铝石(含三氧化二铝17.2g),直接作为铝源以制备片状 $\alpha$ -氧化铝。本实施例中,所述拟薄水铝石的孔容为0.5ml/g,所述拟薄水铝石的比表面积为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0070] 将22g所述拟薄水铝石分散在88g水中,制成相应质量分数为25%的第一混合液;在第一混合液制作过程中,在 $60^\circ\text{C}$ (第一温度)下对所述第一混合液搅拌15min(第一时间)。

[0071] 在所述第一混合液中加入晶体生长调节剂溶液,制成第二混合溶液;在第二混合溶液制备过程中,在 $60^\circ\text{C}$ (第二温度)下对所述第二混合液搅拌30min(第二时间)。

[0072] 本实施例中,所述晶体生长调节剂溶液为可溶性钛盐溶液,所述可溶性钛盐溶液的添加量以二氧化钛的质量计,所述二氧化钛的质量占所述拟薄水铝石中三氧化二铝质量的0.5%。具体的,本实施例中,晶体生长调节剂溶液为硫酸氧钛水溶液,浓度为30%的质量百分比浓度。为了加入占三氧化二铝0.5%的二氧化钛,本实施例采用加入0.57g质量分数为30%的所述硫酸氧钛水溶液。

[0073] 对所述第二混合溶液进行干燥,得到粉末。干燥方式为烘干,具体将第二混合液放入120℃烘箱中烘干。

[0074] 将所述粉末与熔盐混合,本实施例所加所述熔盐为硫酸钠和硫酸钾。在所述混合后,放入到刚玉坩埚内,并将坩埚放入马弗炉中,进行煅烧,所述煅烧采用的温度为1200℃,所述煅烧采用的时间为2h,所述煅烧生成 $\alpha$ -氧化铝晶体。

[0075] 对所述 $\alpha$ -氧化铝晶体进行2h的保温和自然冷却。所述保温采用的温度为1200℃。

[0076] 在所述冷却之后进行洗涤。具体的,从坩埚中刮出高温煅烧后的产物,将该产物用蒸馏水溶解,然后用蒸馏水过滤和洗涤,以除去里面残留的熔盐,洗涤后不溶物放置于烘箱干燥就得到片状 $\alpha$ -氧化铝。

[0077] 所述片状 $\alpha$ -氧化铝粒度分布 $D_{50}$ 为18 $\mu\text{m}$ -28 $\mu\text{m}$ ,厚度为0.3 $\mu\text{m}$ -0.5 $\mu\text{m}$ 。

[0078] 本发明还提供采用上述方法制备的片状 $\alpha$ -氧化铝,即片状 $\alpha$ -氧化铝采用前述制备方法制备。即实施例一得到的片状 $\alpha$ -氧化铝,平均粒径大,粒径分布均匀,径厚比大,没有孪晶,容易分散。

[0079] 实施例一得到的片状 $\alpha$ -氧化铝,采用激光粒度仪Mastersizer2000(分散剂采用水)测量粒径信息,测量的相应结果如图1,即图1是实施例一中片状 $\alpha$ -氧化铝的粒径分布曲线图(粒径测量结果曲线图),其纵坐标为相应的体积(Volume)百分含量,横坐标为粒径尺寸(Particle Size,单位为 $\mu\text{m}$ )。

[0080] 由图1可知,本实施例中,片状 $\alpha$ -氧化铝粒径分布均匀且粒径大。具体的片状 $\alpha$ -氧化铝相关参数可以结合参考以下表格:

| [0081] | 比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 表面积平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) | 体积平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) |
|--------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------|
|        | 0.359                          | 16.733                    | 23.734                   |

[0082] 表1

[0083] 本实施例中,粒度分布 $D_{50}$ 为21.780 $\mu\text{m}$ 。

[0084] 产品的径厚比大,体现在产品无团聚和孪晶。

[0085] 产品容易分散,体现在将产品分散在水里并搅拌时,可以产生流畅的流线(流线是片状粉体在液体里分散并流动时,由于片状材料表面反射光线所造成的特有现象)。

[0086] 产品容易分散的另外一个具体表现是,将相应片状 $\alpha$ -氧化铝分散在涂料里,进行刮卡,制得的漆膜表面光滑,光泽度高,无粗颗粒。

[0087] 实施例二

[0088] 一种片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法。

[0089] 采用22g拟薄水铝石(含三氧化二铝17.2g),直接作为铝源以制备片状 $\alpha$ -氧化铝。本实施例中,所述拟薄水铝石的孔容为0.6 $\text{ml/g}$ ,所述拟薄水铝石的比表面积为270 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0090] 将22g所述拟薄水铝石分散在88g水中,制成质量分数为25%的第一混合液;在第一混合液制作过程中,在65℃(第一温度)下对所述第一混合液搅拌20min(第一时间)。



[0091] 在所述第一混合液中加入晶体生长调节剂溶液,制成第二混合溶液;在第二混合溶液制备过程中,在50℃(第二温度)下对所述第二混合液搅拌35min(第二时间)。

[0092] 所述晶体生长调节剂为可溶性钛盐溶液和可溶性磷酸盐,所述可溶性钛盐溶液和可溶性磷酸盐的添加量以二氧化钛和五氧化二磷的质量计,所述二氧化钛和五氧化二磷的质量占所述拟薄水铝石中三氧化二铝质量的1.5%。具体的,本实施例中,可溶性钛盐采用1.0g质量分数为34.4%的硫酸氧钛水溶液和0.45g十二水合磷酸钠固体(加入占三氧化二铝1.5%的二氧化钛和五氧化二磷)。

[0093] 对所述第二混合溶液进行干燥,得到粉末,可参考前述实施例相应内容。

[0094] 将所述粉末与熔盐混合,本实施例中,采用的熔盐为氯化锂和氯化钾。在所述混合后进行煅烧,所述煅烧采用的温度为1000℃,所述煅烧采用的时间为5h,所述煅烧生成 $\alpha$ -氧化铝晶体。

[0095] 对所述 $\alpha$ -氧化铝晶体进行保温和冷却。所述保温采用的温度为1000℃,保温5h。

[0096] 在所述冷却之后进行洗涤,可参考前述实施例相应内容。

[0097] 最终实施例二得到的片状 $\alpha$ -氧化铝,平均粒径大,粒径分布均匀,径厚比大,没有孪晶,容易分散。

[0098] 实施例二得到的片状 $\alpha$ -氧化铝,采用激光粒度仪Mastersizer2000(分散剂为水),测量的相应结果如图2,粒径分布均匀且粒径大。具体的片状 $\alpha$ -氧化铝参数可以结合参考以下表格:

| [0099] | 比表面积(m <sup>2</sup> /g) | 表面积平均粒径(μm) | 体积平均粒径(μm) |
|--------|-------------------------|-------------|------------|
|        | 0.315                   | 19.051      | 25.810     |

[0100] 表2

[0101] 本实施例中,粒度分布D<sub>50</sub>为23.447μm。

[0102] 产品的径厚比大,体现在产品无团聚和孪晶。产品容易分散,体现在将产品分散在水里并搅拌时,可以产生流畅的流线。产品容易分散的另外一个具体表现是,将相应片状 $\alpha$ -氧化铝分散在涂料里,进行刮卡,制得的漆膜表面光滑,光泽度高,无粗颗粒。

[0103] 实施例三

[0104] 一种片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法。

[0105] 采用22g拟薄水铝石(含三氧化二铝17.2g),直接作为铝源以制备片状 $\alpha$ -氧化铝。本实施例中,所述拟薄水铝石的孔容为0.7ml/g,所述拟薄水铝石的比表面积为280m<sup>2</sup>/g。

[0106] 将22g所述拟薄水铝石分散在水中,制成质量分数为25%的第一混合液;在第一混合液制作过程中,在70℃(第一温度)下对所述第一混合液搅拌15min(第一时间)。

[0107] 在所述第一混合液中加入晶体生长调节剂溶液,制成第二混合溶液;在第二混合溶液制备过程中,在40℃(第二温度)下对所述第二混合液搅拌40min(第二时间)。

[0108] 所述晶体生长调节剂溶液为可溶性钛盐溶液,所述可溶性钛盐溶液的添加量以二氧化钛的质量计,所述二氧化钛的质量占所述拟薄水铝石中三氧化二铝质量的0.5%。具体的,本实施例中,所述可溶性钛盐溶液采用四氯化钛水溶液,采用1.0mol/L的四氯化钛水溶液,并且加入量为1.08mL。

[0109] 对所述第二混合溶液进行干燥,得到粉末,参考前述实施例相应内容。

[0110] 将所述粉末与硫酸锂和氯化锂两种熔盐混合,在所述混合后进行煅烧,所述煅烧

采用的温度为1150℃,所述煅烧采用的时间为4h,所述煅烧生成 $\alpha$ -氧化铝晶体。

[0111] 对所述 $\alpha$ -氧化铝晶体进行保温和冷却。所述保温采用的温度为1150℃,保温3h。

[0112] 在所述冷却之后进行洗涤,请参考前述实施例相应内容。

[0113] 最终实施例一得到的片状 $\alpha$ -氧化铝,平均粒径大,粒径分布均匀,径厚比大,没有孪晶,容易分散。

[0114] 本发明还提供采用上述方法制备的片状 $\alpha$ -氧化铝,即片状 $\alpha$ -氧化铝采用前述制备方法制备。即实施例三得到的片状 $\alpha$ -氧化铝,平均粒径大,粒径分布均匀,径厚比大,没有孪晶,容易分散。

[0115] 实施例三得到的片状 $\alpha$ -氧化铝,采用激光粒度仪Mastersizer2000(分散剂采用水)测量粒径信息,测量的相应结果如图3。本实施例中,片状 $\alpha$ -氧化铝粒径分布均匀且粒径大。具体的片状 $\alpha$ -氧化铝相关参数可以结合参考以下表格:

| [0116] | 比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 表面积平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) | 体积平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) |
|--------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------|
|        | 0.408                          | 14.706                    | 20.390                   |

[0117] 表3

[0118] 本实施例中,粒度分布 $D_{50}$ 为18.744 $\mu\text{m}$ 。

[0119] 产品的径厚比大,体现在产品无团聚和孪晶。产品容易分散,体现在将产品分散在水里并搅拌时,可以产生流畅的流线。产品容易分散的另外一个具体表现是,将相应片状 $\alpha$ -氧化铝分散在涂料里,进行刮卡,制得的漆膜表面光滑,光泽度高,无粗颗粒。

[0120] 实施例四

[0121] 一种片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法。

[0122] 采用22g拟薄水铝石(含三氧化二铝17.2g),直接作为铝源以制备片状 $\alpha$ -氧化铝。本实施例中,所述拟薄水铝石的孔容为0.8ml/g,所述拟薄水铝石的比表面积为290 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0123] 将所述拟薄水铝石分散在水中,制成质量分数为20%-40%的第一混合液,参考前述实施例相应内容。

[0124] 在所述第一混合液中加入晶体生长调节剂溶液,制成第二混合溶液,参考前述实施例相应内容。

[0125] 所述晶体生长调节剂溶液为可溶性钛盐溶液,所述可溶性钛盐溶液的添加量以二氧化钛的质量计,所述二氧化钛的质量占所述拟薄水铝石中三氧化二铝质量的0.1%-4%。具体的,本实施例中,选择以四氯化钛水溶液作为所述可溶性钛盐溶液,并且,加入量计算为占三氧化二铝1.0%的二氧化钛,此时,即为加入2.16mL的1.0mol/L的四氯化钛水溶液。

[0126] 对所述第二混合溶液进行干燥,得到粉末,干燥采用真空干燥。

[0127] 将所述粉末与氟化钠和氟化钾等熔盐混合,在所述混合后进行煅烧,所述煅烧采用的温度为1250℃,所述煅烧采用的时间为3h,所述煅烧生成 $\alpha$ -氧化铝晶体。

[0128] 对所述 $\alpha$ -氧化铝晶体进行保温和冷却。所述保温采用的温度为1250℃,保温2.5h。

[0129] 在所述冷却之后进行洗涤,过程可以参考前述实施例相应内容。

[0130] 本发明还提供采用上述方法制备的片状 $\alpha$ -氧化铝,即片状 $\alpha$ -氧化铝采用前述制备方法制备。即实施例四得到的片状 $\alpha$ -氧化铝,平均粒径大,粒径分布均匀,径厚比大,没有孪晶,容易分散。

[0131] 实施例四得到的片状 $\alpha$ -氧化铝,采用激光粒度仪Mastersizer2000(分散剂采用

水)测量粒径信息,测量的相应结果如图4。本实施例中,片状 $\alpha$ -氧化铝粒径分布均匀且粒径大。具体的片状 $\alpha$ -氧化铝相关参数可以结合参考以下表格:

|        |                                |                           |                          |
|--------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| [0132] | 比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 表面积平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) | 体积平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) |
| [0133] | 0.314                          | 19.094                    | 26.236                   |

[0134] 表4

[0135] 本实施例中,粒度分布 $D_{50}$ 为 $24.508\mu\text{m}$ 。

[0136] 产品的径厚比大,体现在产品无团聚和孪晶。产品容易分散,体现在将产品分散在水里并搅拌时,可以产生流畅的流线。产品容易分散的另外一个具体表现是,将相应片状 $\alpha$ -氧化铝分散在涂料里,进行刮卡,制得的漆膜表面光滑,光泽度高,无粗颗粒。

[0137] 实施例五

[0138] 一种片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法。

[0139] 采用22g拟薄水铝石(含三氧化二铝17.2g),直接作为铝源以制备片状 $\alpha$ -氧化铝。本实施例中,所述拟薄水铝石的孔容为 $1.0\text{ml/g}$ ,所述拟薄水铝石的比表面积为 $320\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0140] 将22g所述拟薄水铝石分散在88g水中,制成质量分数为25%的第一混合液;在第一混合液制作过程中,在 $75^\circ\text{C}$ (第一温度)下对所述第一混合液搅拌15min(第一时间)。

[0141] 在所述第一混合液中加入晶体生长调节剂溶液,制成第二混合溶液;在第二混合溶液制备过程中,在 $35^\circ\text{C}$ (第二温度)下对所述第二混合液搅拌45min(第二时间)。

[0142] 所述晶体生长调节剂溶液为可溶性磷酸盐溶液,所述可溶性磷酸盐溶液的添加量以五氧化二磷的质量计,所述五氧化二磷的质量占所述拟薄水铝石中三氧化二铝质量的0.1%-3%。具体的,本实施例中,直接加十二水合磷酸钠的固体,加入量占拟薄水铝石中三氧化二铝0.5%(以十二水合磷酸钠中五氧化二磷的量计),具体加入0.45g十二水合磷酸钠。

[0143] 对所述第二混合溶液进行干燥,得到粉末,可参考前述实施例相应内容。

[0144] 将所述粉末与硫酸钾和氯化钾等熔盐混合,在所述混合后进行煅烧,所述煅烧采用的温度为 $1300^\circ\text{C}$ ,所述煅烧采用的时间为5h,所述煅烧生成 $\alpha$ -氧化铝晶体。

[0145] 对所述 $\alpha$ -氧化铝晶体进行保温和冷却。所述保温采用的温度为 $1300^\circ\text{C}$ ,保温3h。

[0146] 在所述冷却之后进行洗涤。

[0147] 本发明还提供采用上述方法制备的片状 $\alpha$ -氧化铝,即片状 $\alpha$ -氧化铝采用前述制备方法制备。即实施例五得到的片状 $\alpha$ -氧化铝,平均粒径大,粒径分布均匀,径厚比大,没有孪晶,容易分散。

[0148] 实施例五得到的片状 $\alpha$ -氧化铝,采用激光粒度仪Mastersizer2000(分散剂采用水)测量粒径信息,测量的相应结果如图5。本实施例中,片状 $\alpha$ -氧化铝粒径分布均匀且粒径大。具体的片状 $\alpha$ -氧化铝相关参数可以结合参考以下表格:

|        |                                |                           |                          |
|--------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| [0149] | 比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 表面积平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) | 体积平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) |
|        | 0.314                          | 19.090                    | 25.789                   |

[0150] 表5

[0151] 本实施例中,粒度分布 $D_{50}$ 为 $24.071\mu\text{m}$ 。

[0152] 产品的径厚比大,体现在产品无团聚和孪晶。产品容易分散,体现在将产品分散在水里并搅拌时,可以产生流畅的流线。产品容易分散的另外一个具体表现是,将相应片状 $\alpha$ -氧化铝分散在涂料里,进行刮卡,制得的漆膜表面光滑,光泽度高,无粗颗粒。

[0153] 实施例六

[0154] 一种片状 $\alpha$ -氧化铝的制备方法。

[0155] 采用22g拟薄水铝石(含三氧化二铝17.2g),直接作为铝源以制备片状 $\alpha$ -氧化铝。本实施例中,所述拟薄水铝石的孔容为 $1.2\text{ml/g}$ ,所述拟薄水铝石的比表面积为 $360\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0156] 将所述拟薄水铝石分散在水中,制成质量分数为25%第一混合液;在第一混合液制作过程中,在 $80^\circ\text{C}$ (第一温度)下对所述第一混合液搅拌30min(第一时间)。

[0157] 在所述第一混合液中加入晶体生长调节剂溶液,制成第二混合溶液;在第二混合溶液制备过程中,在 $50^\circ\text{C}$ (第二温度)下对所述第二混合液搅拌60min(第二时间)。

[0158] 所述晶体生长调节剂溶液为可溶性磷酸盐溶液,所述可溶性磷酸盐溶液的添加量以五氧化二磷的质量计,所述五氧化二磷的质量占所述拟薄水铝石中三氧化二铝质量的1.0%。具体的,本实施例直接加十二水合磷酸钠的固体,不用提前配成溶液,为达到所述五氧化二磷的质量占所述拟薄水铝石中三氧化二铝质量的1.0%,本实施例加入0.90g十二水合磷酸钠。

[0159] 对所述第二混合溶液进行干燥,得到粉末。

[0160] 将所述粉末与硫酸钠、硫酸钾、氯化钠和氯化钾等熔盐混合,在所述混合后进行煅烧,所述煅烧采用的温度为 $1400^\circ\text{C}$ ,所述煅烧采用的时间为5h,所述煅烧生成 $\alpha$ -氧化铝晶体。

[0161] 对所述 $\alpha$ -氧化铝晶体进行保温和冷却。所述保温采用的温度为 $1400^\circ\text{C}$ ,保温2h。

[0162] 在所述冷却之后进行洗涤。

[0163] 本发明还提供采用上述方法制备的片状 $\alpha$ -氧化铝,即片状 $\alpha$ -氧化铝采用前述制备方法制备。即实施例六得到的片状 $\alpha$ -氧化铝,平均粒径大,粒径分布均匀,径厚比大,没有孪晶,容易分散。

[0164] 实施例六得到的片状 $\alpha$ -氧化铝,采用激光粒度仪Mastersizer2000(分散剂采用水)测量粒径信息,测量的相应结果如图6。本实施例中,片状 $\alpha$ -氧化铝粒径分布均匀且粒径大。具体的片状 $\alpha$ -氧化铝相关参数可以结合参考以下表格:

| [0165] | 比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 表面积平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) | 体积平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) |
|--------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------|
|        | 0.306                          | 19.614                    | 28.584                   |

[0166] 表6

[0167] 本实施例中,粒度分布 $D_{50}$ 为 $26.341\mu\text{m}$ 。

[0168] 请结合参考图7,显示了本实施例制备的片状 $\alpha$ -氧化铝的部分粒径扫描电镜照片,从中可以看到,片状 $\alpha$ -氧化铝粒径分布(粒度分布)处于较为理想的水平(图中显示了 $13.98\mu\text{m}$ 、 $7.26\mu\text{m}$ 和 $28.52\mu\text{m}$ 三个粒径)。

[0169] 请结合参考图8,显示了本实施例制备的片状 $\alpha$ -氧化铝部分厚度的扫描电镜照片,从中显示了片状 $\alpha$ -氧化铝的厚度为 $0.3\mu\text{m}$ - $0.5\mu\text{m}$ (图中显示了 $0.332\mu\text{m}$ 和 $0.327\mu\text{m}$ 两个厚度)。

[0170] 结合图7和图8可以看到,本实施例得到的产品的径厚比大,产品无团聚和孪晶。

[0171] 产品容易分散,体现在将产品分散在水里并搅拌时,可以产生流畅的流线。产品容易分散的另外一个具体表现是,将相应片状 $\alpha$ -氧化铝分散在涂料里,进行刮卡,制得的漆膜表面光滑,光泽度高,无粗颗粒。

[0172] 本发明各实施例之间的一些步骤可以相互参照和替换。

[0173] 对比例

[0174] A溶液的配制:111.9g十八水合硫酸铝(含有氧化铝17.2g)作为铝源,以300g水溶解,并且加入57.3g硫酸钠和46.9g硫酸钾,并加入1.0g的34.4%的硫酸氧钛水溶液,在60℃搅拌,直到完全溶解。

[0175] B溶液的配制:54g无水碳酸钠,0.45g十二水和磷酸钠,加入150g水,加热搅拌溶解。

[0176] B溶液往A溶液里滴加,加完后,将白色胶体或悬浊液烘干水分(由此可知,上述体系里至少有504g水,包括A溶液和B溶液配制时加的约450g水,以及十八水合硫酸铝里的约54g水),得到粉末,粉末同样经过煅烧,煅烧采用的温度为1200℃,所述煅烧采用的时间为4h,所述煅烧生成 $\alpha$ -氧化铝晶体。对所述 $\alpha$ -氧化铝晶体进行保温和冷却。所述保温采用的温度为1200℃,保温4h。

[0177] 最终得到的片状 $\alpha$ -氧化铝,采用激光粒度仪Mastersizer2000(分散剂采用水)测量粒径信息,测量的相应结果如图9,从图9中的曲线看到,其粒径分布不均,且粒径小的体积占比较大。具体的片状 $\alpha$ -氧化铝相关参数可以结合参考以下表格:

| [0178] | 比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 表面积平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) | 体积平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) |
|--------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------|
|        | 1.07                           | 5.610                     | 20.373                   |

[0179] 表7

[0180] 对比例中,粒度分布 $D_{50}$ 为16.203 $\mu\text{m}$ ,小于18 $\mu\text{m}$ ,并且,产品的径厚比和分散性均不如前述各实施例。

[0181] 将实施例一至六与上述对比例进行对比可知,同样是将含有17.2g三氧化二铝的铝源用来制作片状 $\alpha$ -氧化铝,本发明各实施例的用水量显著减少,相应干燥过程所需干燥的水分也相应变少,因此,本发明的方法能耗更低。同时,本发明各实施例均采用大孔隙拟薄水铝石为铝源,拟薄水铝比表面积大,因此晶体生长调节剂可更均匀的吸附在拟薄水铝石的孔径结构表面,提高了调节氧化铝晶体长成片状的效率,保证了各实施例最终得到的片状 $\alpha$ -氧化铝平均粒径(粒度分布 $D_{50}$ )大,粒径分布均匀,径厚比大,没有孪晶,容易分散,即本发明实施例得到的片状 $\alpha$ -氧化铝具有作为珠光颜料基材的良好性能。

[0182] 虽然本发明披露如上,但本发明并非限定于此。任何本领域技术人员,在不脱离本发明的精神和范围内,均可作各种更动与修改,因此本发明的保护范围应当以权利要求所限定的范围为准。

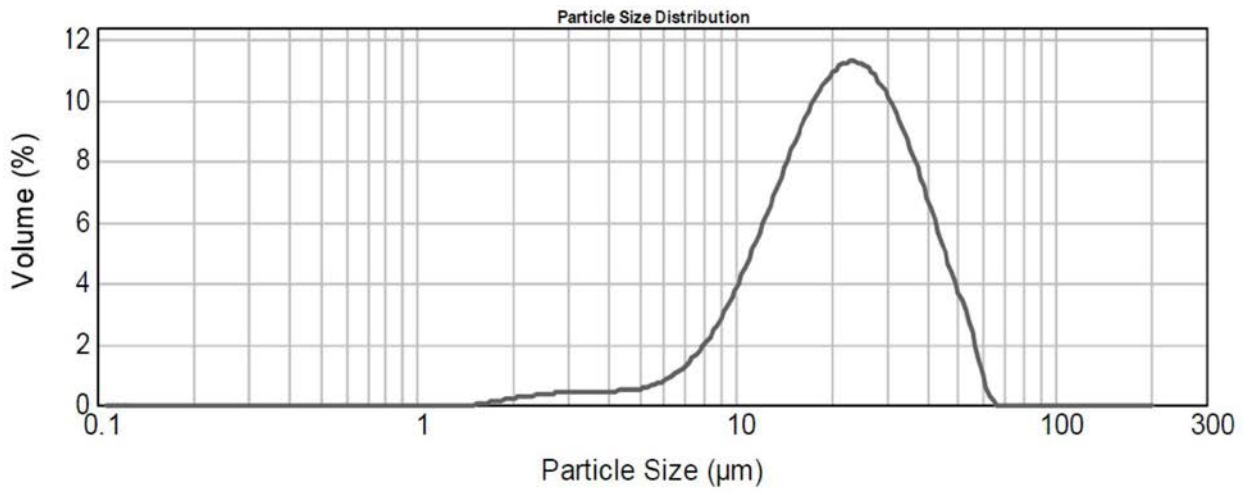


图1

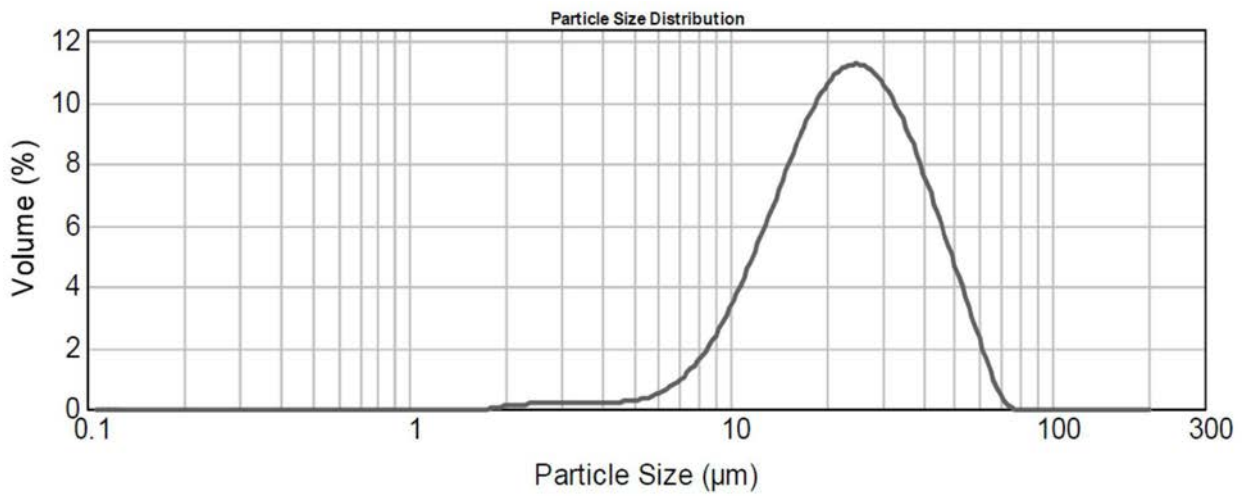


图2

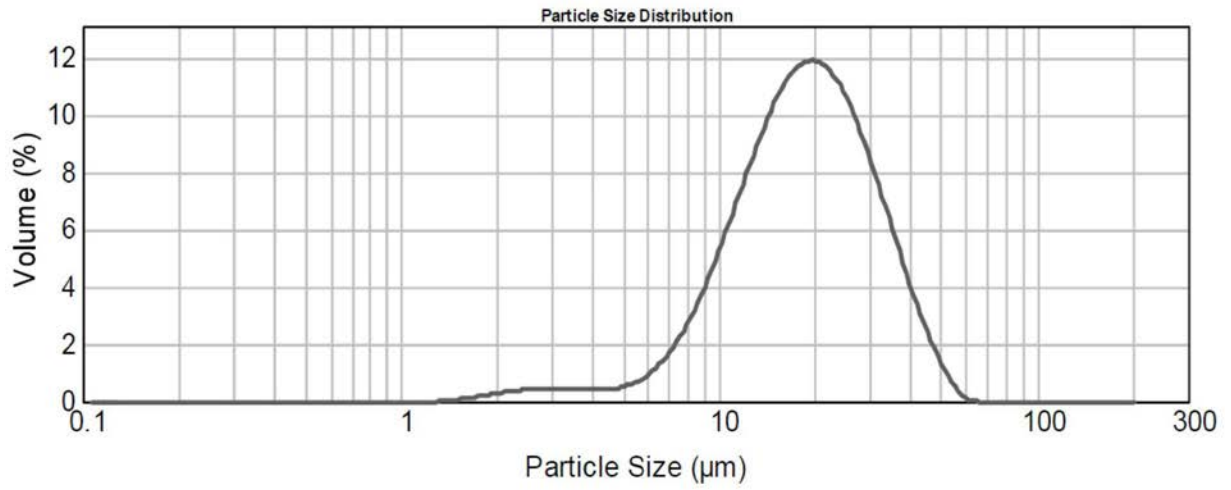


图3

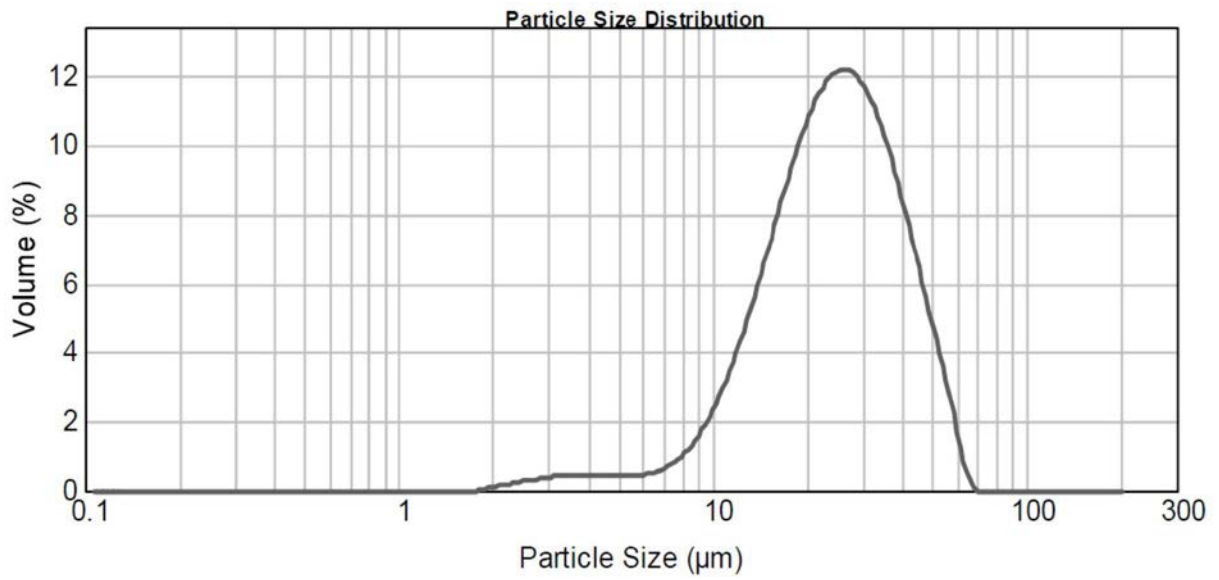


图4

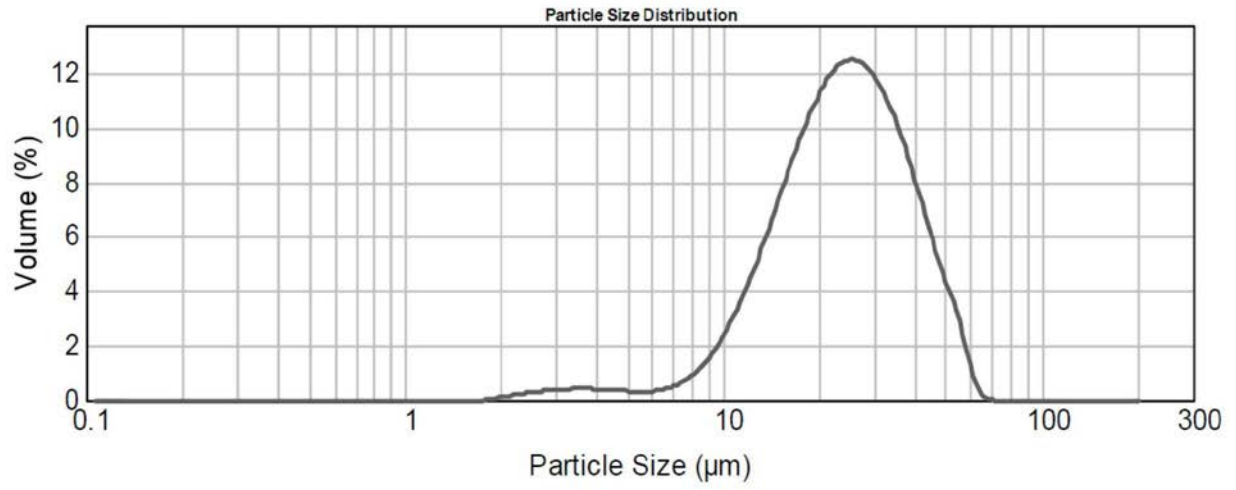


图5

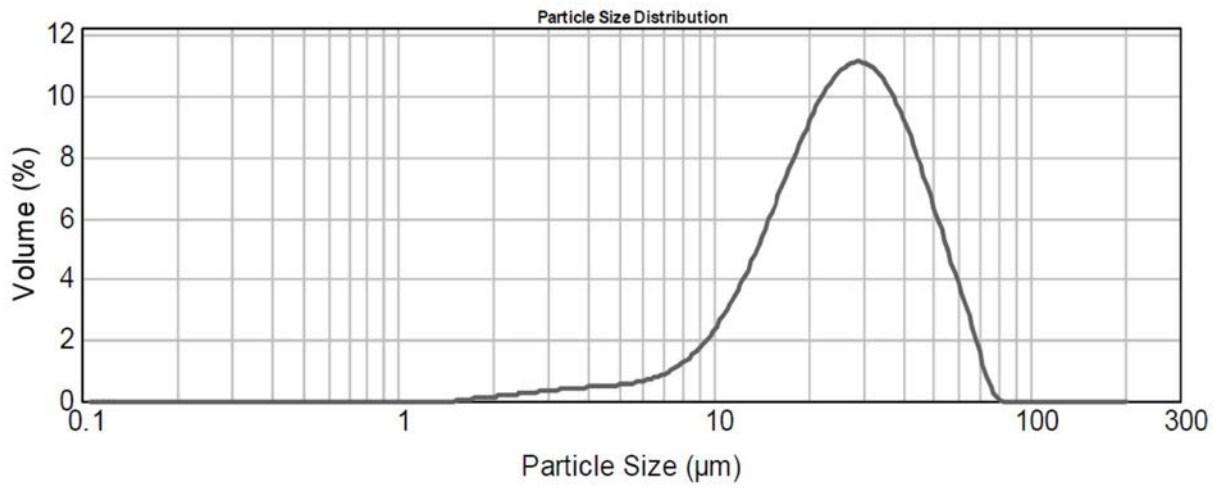


图6



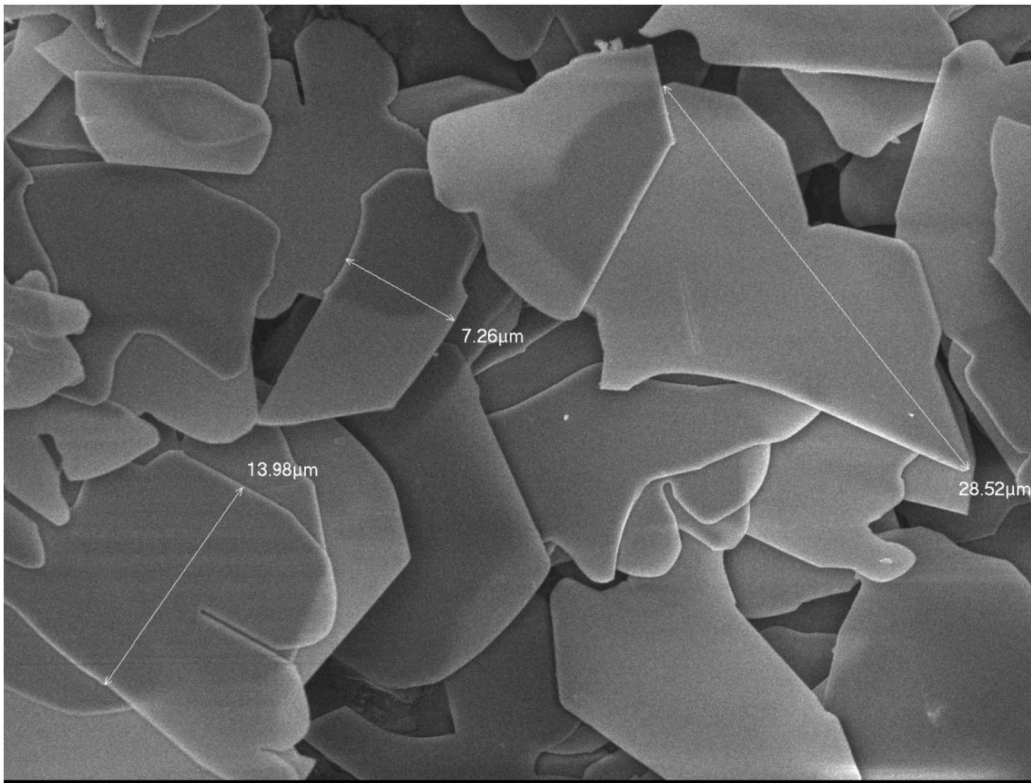


图7

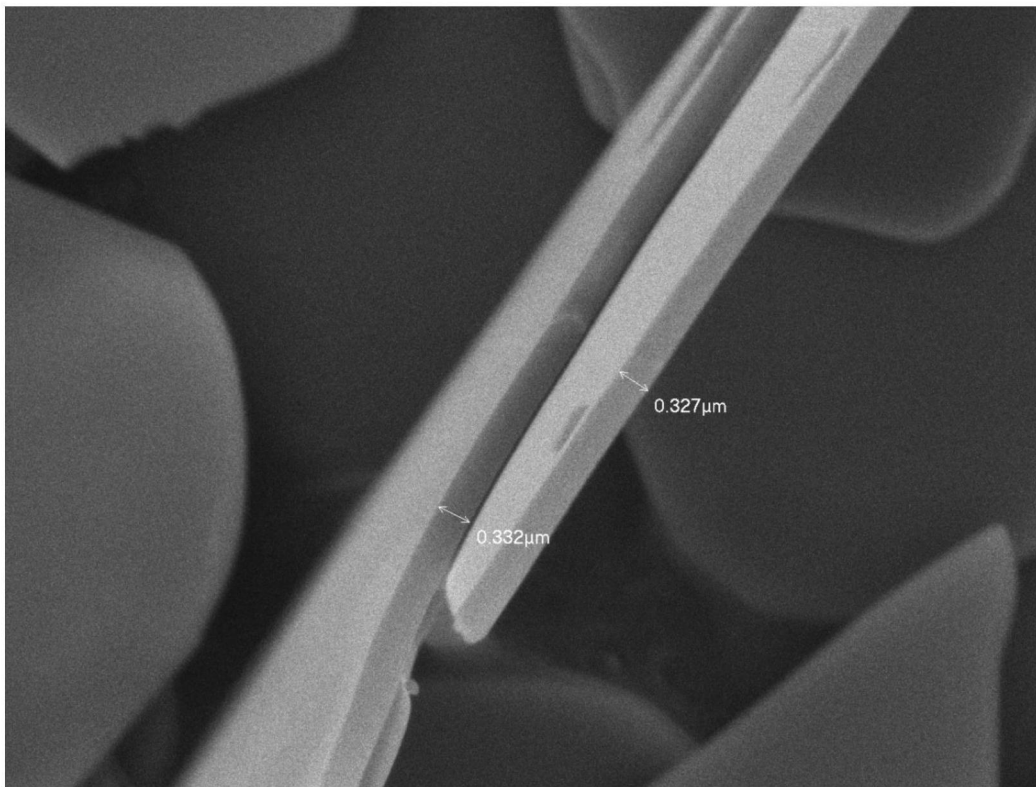


图8

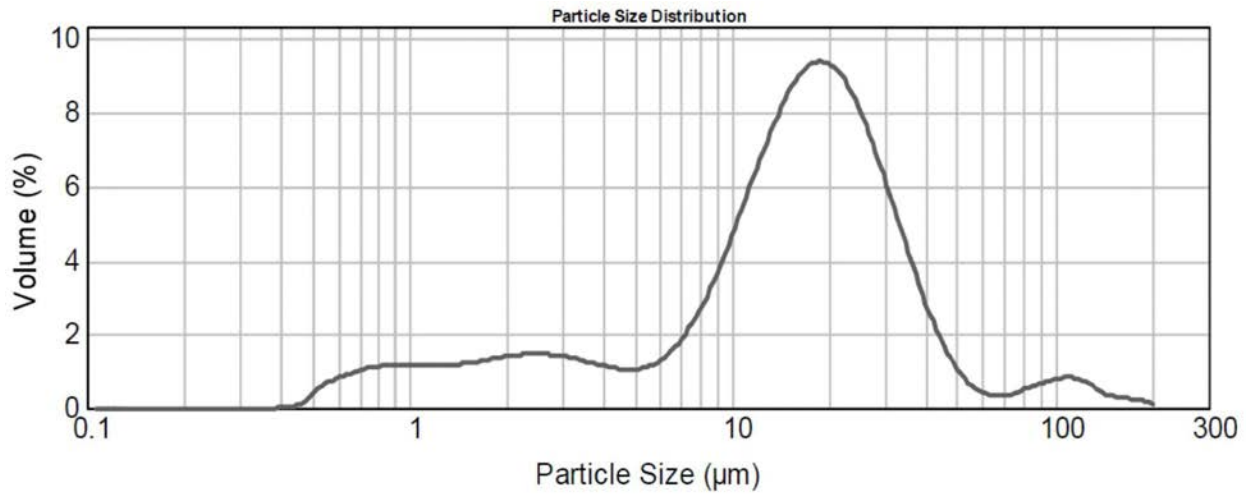


图9