



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110402273 A

(43)申请公布日 2019.11.01

(21)申请号 201880017446.1

(22)申请日 2018.03.16

(30)优先权数据

102017002554.1 2017.03.17 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.09.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/056662 2018.03.16

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2018/167268 DE 2018.09.20

(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 N·内里斯谢尔 L·哈姆

(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 陈晰

(51)Int.Cl.

C09C 1/00(2006.01)

C08K 9/02(2006.01)

C04B 33/14(2006.01)

C04B 14/02(2006.01)

C09D 7/00(2018.01)

C09D 11/00(2014.01)

C09D 7/40(2018.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

效应颜料

(57)摘要

本发明涉及具有铋氧化物覆盖层或铋氧化物混合物的釉料和珐琅稳定化效应颜料,其在釉料、珐琅或陶瓷或玻璃类材料中具有改善的稳定性,特别是在高于1000°C的温度下。

1. 基于薄片状基材的效应颜料,特征在于该颜料在其表面具有由一种或多种铈氧化物或铈氧化物混合物构成的覆盖层。

2. 根据权利要求1的效应颜料,特征在于该效应颜料在其表面具有由 Sb_xO_y 构成的覆盖层,其中 $x=2$ 和 $y=3,4,5$ 。

3. 根据权利要求1或2的效应颜料,特征在于该覆盖层由 Sb_2O_4 组成。

4. 根据权利要求1-3一项或多项的效应颜料,特征在于该覆盖层的量占5-50重量%,基于总颜料计。

5. 根据权利要求1-4一项或多项的效应颜料,特征在于该覆盖层具有1-100nm的厚度。

6. 根据权利要求1-5一项或多项的效应颜料,特征在于该效应颜料选自珠光颜料、干涉颜料、多层颜料和全息颜料。

7. 根据权利要求1-6一项或多项的效应颜料,特征在于该效应颜料基于天然或合成的云母薄片、 SiO_2 薄片、玻璃薄片、 TiO_2 薄片或 Al_2O_3 薄片。

8. 根据权利要求1-7一项或多项的效应颜料,特征在于该效应颜料在薄片状基材上包含至少一个 TiO_2 层和/或至少一个氧氮化钛层。

9. 根据权利要求1-8一项或多项的效应颜料,特征在于该效应颜料具有以下结构:

基材薄片+ TiO_2

基材薄片+氧氮化钛

基材薄片+ SiO_2+TiO_2

基材薄片+ SnO_2+TiO_2

基材薄片+ $Cr_2O_3+TiO_2$

基材薄片+ $Ce_2O_3+TiO_2$

基材薄片+ ZrO_2+TiO_2

基材薄片+ $TiO_2+Cr_2O_3$

基材薄片+ $TiO_2+SiO_2+TiO_2$

基材薄片+ TiO_2+SiO_2

基材薄片+ $TiO_2+SnO_2+TiO_2$

基材薄片+ $TiO_2+Fe_2O_3$

基材薄片+ $Fe_2O_3+TiO_2$

基材薄片+ $TiO_2+Al_2O_3+TiO_2$

基材薄片+ $TiO_2+ZrO_2+TiO_2$ 。

10. 根据权利要求1-9一项或多项的效应颜料,特征在于该效应颜料选自以下效应颜料:

天然云母薄片+ TiO_2

天然云母薄片+氧氮化钛

合成云母薄片+ TiO_2

合成云母薄片+氧氮化钛

Al_2O_3 薄片+ TiO_2

Al_2O_3 薄片+氧氮化钛

SiO_2 薄片+ TiO_2

SiO₂薄片+氧氮化钛

玻璃薄片+TiO₂

玻璃薄片+氧氮化钛

Fe₂O₃薄片+TiO₂

Fe₂O₃薄片+氧氮化钛

TiO₂薄片+TiO₂

TiO₂薄片+ZrO₂+TiO₂

TiO₂薄片+SiO₂+TiO₂。

11. 制备根据权利要求1-10一项或多项的效应颜料的方法,特征在于通过湿化学方法或通过气相涂覆法将铈氧化物层施加于效应颜料。

12. 根据权利要求1-10一项或多项的效应颜料在色料、漆料、印刷油墨、塑料、陶瓷材料、玻璃中的用途,用于塑料和纸张的激光标记,用在化妆品配方中,用于制备颜料制剂和干燥制剂。

13. 根据权利要求12的效应颜料的用途,用于釉料、釉底料和珐琅的着色。

14. 包含根据权利要求1-10一项或多项的效应颜料的制剂。

效应颜料

[0001] 本发明涉及具有铈氧化物覆盖层的釉料稳定和珐琅稳定效应颜料,其在釉料、珐琅、陶瓷或玻璃类材料中具有改善的稳定性,特别是在1000℃以上的温度下是稳定的。

[0002] 通常,效应颜料(例如珠光颜料)与陶瓷烧结料的混合物被用于在陶瓷釉料中的装饰应用。特别是当在1000℃以上的高温下用于陶瓷釉料时、以及特别是在所谓的一次烧结法中使用时,效应颜料出现在无破坏烧结过程期间无法承受氧化熔化(烧结料成分)和高温构成的侵蚀性条件问题。因此,过去曾尝试通过覆盖绝缘保护层来稳定用于此类应用的效应颜料。稳定化的第二出发点是烧结料与珠光颜料的适当组合。

[0003] 现有技术已知将珠光颜料用于在>1000℃下使用的陶瓷釉料中必会导致着色力和珠光效果的显著损失。为了防止这样,必须将这些颜料囊封入额外的保护层中,或者将珠光颜料在该高温应用中的使用限制于经特别改性的釉底料或助熔剂中的氧化铁涂覆珠光颜料。

[0004] 例如,EP 220 509 A1描述了通过SnO₂和/或CeO₂层稳定珠光颜料。

[0005] EP 307 771 A1公开了使用Au掺杂的SnO₂层囊封珠光颜料以为了稳定和新颖的装饰效果。为了实现所需要的稳定化,两种情况下都必须施用大量的所述氧化物/氧化物组合。已证实有利的是施用基于整个颜料约5-30wt%量的保护涂层。

[0006] DE 39 32 424 C1公开了含和不含额外的吸收性颜料的珠光颜料/烧结料。然而,该颜料玻璃烧结料的使用范围仅为最高700-900℃。

[0007] GB 2 096 592 A描述了在包含烧结料的陶瓷助熔剂中使用珠光颜料。但目标烧结温度和在>1000℃的温度下使用珠光颜料的具体问题在文中都没有论述。

[0008] US专利5,783,506描述了在能够“叶浮(leafing)”的陶瓷助熔剂中使用TiO₂-或Fe₂O₃-涂覆云母颜料,即制剂由烧结料、分散剂、粘合剂、云母和基于云母的珠光颜料组成,具有所需的粘度。该篇US专利中的发明在于珠光颜料由于云母的加入而移动到了釉料的表面(叶浮)。

[0009] US 4,353,991公开了在“烧结玻璃珐琅”中使用具有1-200μm粒度的珠光颜料,基于烧结料/颜料混合物的重量,浓度为0.5-25.0wt%。然而,这些混合物仅可在最高538-760℃的温度下使用。

[0010] EP 0 419 843 A1描述了在玻璃烧结料中以5-20wt%的浓度使用珠光颜料。该使用温度为800-900℃用于快速烧结,或者700-800℃用于标准烧结。

[0011] CN 101462895A公开了在釉料中在1000-1200℃下使用10-60wt%的金色珠光颜料。文中所用烧结料构成如下:

	SiO₂:	55-80%
	Al₂O₃:	5-20%
	CaO:	0.5-3%
[0012]	MgO:	0-2%
	Na₂O:	1-5%
	K₂O:	<5%
	B₂O₃:	3-15%

[0013] 此处不利的是该用途仅限于基于云母的特定金色珠光颜料,且该金色珠光颜料的层结构未被公开。因此,CN101462895A中可用的颜色的种类和选择收到了极大地限制。

[0014] DE 198 59 420 A1公开了具有珠光效果的改性釉底料。通常使用釉底料来涂覆陶器制品和陶瓷制品以通过细度或色彩改善(主要)表面。改性釉底料实现更好的釉底料对烧结或未烧结瓷砖、陶器制品和陶瓷制品的粘附力。该釉底料包含600-1200℃烧结范围的烧结料和一种或多种珠光颜料。

[0015] DE-A 1 952 538和EP 0 130 272 A1描述了使用Sb₂O₃作为吸收性颜料涂层,例如铬黄或铬酸铅的涂层以增加热和光稳定性。文中提到温度最高各自为175℃和325℃。

[0016] 现有技术未知用于珠光颜料,例如釉料、珐琅、陶瓷或玻璃类材料中珠光颜料的有效并通用的保护层,其中使用温度 $\geq 1000^\circ\text{C}$,且应用(例如烧结料组合物)时相比于未保护颜料在无技术改变下实现稳定化。

[0017] 因此,本发明的目的在于稳定效应颜料,以致其在 $\geq 1000^\circ\text{C}$ 的温度下稳定并因此可无问题地用于装饰釉料、珐琅等,且同时效应颜料的光学性质不因稳定化而受损或仅微小地受损。本文意欲在不对工件的烧结料进行改性或不改变工件生产过程的情况下,通过保护层来实现稳定化。

[0018] 令人惊讶地,已发现效应颜料,例如珠光颜料,基于薄片状基材,包含至少一层TiO₂和/或氧氮化钛和/或其他本领域技术人员已知的含钛混合氧化物以及任选的其他层,若在表面具有铋氧化物覆盖层则被稳定化。该覆盖层使得效应颜料在 $\geq 1000^\circ\text{C}$ 时稳定并使其无问题地用于珐琅、釉料、陶器或陶瓷制品等,而在光学性质上无不利影响。

[0019] 因此,本发明涉及基于薄片状基材的效应颜料,其特征在于,为了实现在釉料、陶瓷、珐琅等中改善的热和温度稳定性,使其涂覆有包含一种或多种铋氧化物或铋氧化物混合物的覆盖层。

[0020] 本发明尤其还涉及制剂、涂料、瓷砖、珐琅、釉料、陶器、玻璃制品和陶瓷制品,其包含本发明所述稳定化的效应颜料。

[0021] 将效应颜料涂覆一种或多种铋氧化物导致在陶瓷应用中该颜料相比于未稳定颜料显著改善的稳定性。这样的稳定化特别是在600-1200℃温度,但特别优选在1000-1200℃温度烧结下很明显。

[0022] 铋氧化物覆盖层可由不同种铋氧化物变体组成。该覆盖层优选由Sb_xO_y组成,其中x=2和y=3、4、5,特别是Sb₂O₃、Sb₂O₄或Sb₂O₅或所述铋氧化物的混合物。优选的混合物由Sb₂O₃和Sb₂O₄、Sb₂O₄和Sb₂O₅、或者Sb₂O₃、Sb₂O₄和Sb₂O₅组成。铋氧化物层优选由仅一种铋氧化物,特

别是 Sb_2O_3 或 Sb_2O_4 或 Sb_2O_5 组成。

[0023] 特别优选的是 Sb_2O_4 覆盖层。在 Sb_2O_4 的变体中,特别优选 α -白安矿($\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$),因为其为效应颜料提供对抗 $\geq 1000^\circ\text{C}$ 的最佳保护,且同时除了稳定化作用,其从毒理学观点考虑也被认为相比于例如 Sb_2O_3 更轻微。

[0024] 就稳定化而言,取决于待稳定化的效应颜料的类型和/或相应的粒度级别,效应颜料优选在其表面涂覆基于效应颜料5-50wt%,特别是5-30wt%和非常特别优选10-15wt%的锑氧化物或锑氧化物混合物。特别优选的是,具有10-15wt%的 Sb_2O_4 ,特别是 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 的涂层。

[0025] 视粒度而定,效应颜料的覆盖层通常具有1-100nm的厚度,特别是2-70nm和非常特别优选5-50nm。

[0026] 本专利申请中覆盖层意指效应颜料的表面完全涂覆。

[0027] 将覆盖层施用于效应颜料简单且易于操作。用于稳定化的锑氧化物或锑氧化物混合物优选自一种或多种可溶性锑盐、通过湿化学沉淀反应而施用于效应颜料。随后在400-1000 $^\circ\text{C}$ 的温度下煅烧经涂覆的效应颜料,使得形成锑氧化物的多种变体例如 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 或 Sb_2O_5 (取决于煅烧温度)。各变体可通过XRD容易地测定。

[0028] 在湿涂覆情况下,将效应颜料悬浮于水中,并且在适于水解的pH下加入一种或多种可水解的锑盐,优选锑(III)盐,例如 SbCl_3 。选择使锑氧化物或锑氧化物水合物,使得其直接沉淀在效应颜料上而不发生二次沉淀。通过同时计量加入碱和/或酸,使pH通常保持恒定。随后将效应颜料分离,洗涤并干燥和任选煅烧。通常,煅烧温度为250-1000 $^\circ\text{C}$,优选350-900 $^\circ\text{C}$ 。如果需要,最后也可将颜料过筛以设定合适的粒度。

[0029] 原则上,制备当然也可在一锅法中进行,其中涂覆根据本发明的锑氧化物在效应颜料本身的制备过程中进行,而不对效应颜料预先进行煅烧。

[0030] 此外,涂覆也可通过气相涂覆在流化床反应器中进行,例如,可相应地使用EP 0 045 851和EP 0 106 235中提出的珠光颜料制备方法。

[0031] 例如,用 H_2O 蒸气水解的下列含Sb前体可用于本目的: SbCl_3 、 SbF_3 、正丁醇锑(III)、乙醇锑(III)或三(二甲基氨基)锑。

[0032] 本发明还涉及制备根据本发明稳定化的效应颜料的方法。

[0033] 待稳定的效应颜料优选为珠光颜料、干涉颜料、具有透明、半透明和/或不透明层的多层颜料、或全息颜料。在干涉或银白效应效果颜料的情况下实现特别的稳定作用,所述颜料由涂有 TiO_2 和/或氧氮化钛和/或其它含钛混合氧化物和任选的其它层的薄片状基材组成。

[0034] 在本申请中,氧氮化钛是指式 TiO_xN_y 化合物,其中 $x=0-2$ 且 $y=0-1$ 且在所有情况下 $1 \leq x+y \leq 2$ 。

[0035] 特别优选具有 TiO_xN_y 层的效应颜料,其中 $x>1.5$ 且 $y<0.5$ 。氧氮化钛层也可分为两种或更多种氧氮化钛化合物或其他含钛混合氧化物的混合物。在这种情况下,氧氮化钛化合物可以任何比例混合。

[0036] 合适的效应颜料特别是珠光颜料、干涉颜料或具有透明、半透明和/或不透明层的多层颜料(特别是基于载体),其中后者优选为薄片状。例如薄片状 TiO_2 、合成云母(例如氟金云母)或天然云母、掺杂或未掺杂玻璃薄片、薄片状 SiO_2 、薄片状 Al_2O_3 或薄片状氧化铁是

合适的。玻璃薄片可由本领域技术人员已知的所有类型的玻璃组成,例如A玻璃、E玻璃、C玻璃、ECR玻璃、用过的玻璃、窗玻璃、硼硅酸盐玻璃、**Duran**[®]玻璃、实验室玻璃或光学玻璃。玻璃薄片的折射率优选为1.45-1.80,特别是1.50-1.70。玻璃基材特别优选由C玻璃、ECR玻璃或硼硅酸盐玻璃组成。

[0037] 耐高温薄片,例如 Al_2O_3 、SiC、 B_4C 、BN、石墨、 TiO_2 和 Fe_2O_3 薄片是特别合适的。

[0038] 用于珠光颜料的合适的基材薄片可为掺杂或未掺杂的。如果掺杂,则掺杂物优选为Al、N、B、Ti、Zr、Si、In、Sn或Zn或其混合物。此外,来自过渡金属(V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Nb、Mo、Hf、Ta、W)的其他离子和来自镧系元素的离子可用作掺杂剂。

[0039] 在 Al_2O_3 的情况下,基材优选是未掺杂的或掺杂有 TiO_2 、 ZrO_2 或ZnO。 Al_2O_3 薄片优选为刚玉。合适的 Al_2O_3 薄片优选为掺杂或未掺杂的 α - Al_2O_3 薄片,特别是 TiO_2 掺杂的 α - Al_2O_3 薄片。如果掺杂基材,则掺杂的比例优选为基于基材的0.01-5重量%,特别是0.10-3重量%。

[0040] 载体基材的尺寸本身并不重要,并且可与特定应用相匹配。通常,薄片状基材的厚度为0.1-5 μm ,特别是0.2-4.5 μm 。两个其他方向上的尺寸通常在1和1000 μm 之间,优选在2和200 μm 之间,和特别是在5和60 μm 之间。

[0041] 在载体基材上的各层金属氧化物、金属氧化物水合物、金属低氧化物、金属、金属氟化物、金属氮化物、金属氧氮化物或其混合物的厚度优选为3-300nm,特别是20-200nm。

[0042] 在优选的实施方案中,效应颜料的载体可以涂有一层或多层透明、半透明和/或不透明的层,包括金属氧化物、金属氧化物水合物、金属低氧化物、金属、金属氟化物、金属氮化物、金属氧氮化物或这些材料的混合物。金属氧化物、金属氧化物水合物、金属低氧化物、金属、金属氟化物、金属氮化物或金属氧氮化物层或其混合物可具有低折射率(折射率<1.8)或高折射率(折射率 \geq 1.8)。合适的金属氧化物和金属氧化物水合物是本领域技术人员已知的金属氧化物或金属氧化物水合物,例如氧化铝、氧化铝水合物、氧化硅、氧化硅水合物、氧化铁、氧化锡、氧化铈、氧化锌、氧化锆、氧化铬、氧化钛、特别是二氧化钛、氧化钛水合物及其混合物,例如钛铁矿或假铁板钛矿。可以使用的金属低氧化物为例如低氧化钛。合适的金属氟化物为例如氟化镁。可以使用的金属氮化物或金属氧氮化物为例如金属钛、锆和/或钽的氮化物或氧氮化物。金属氧化物、金属、金属氟化物和/或金属氧化物水合物层和非常特别优选的金属氧化物和/或金属氧化物水合物层优选施加到载体上。此外,还可以存在包含高折射率和低折射率金属氧化物、金属氧化物水合物、金属或金属氟化物层的多层结构,其中高折射率层和低折射率层优选交替。特别优选包含高折射率层和低折射率层的层堆叠,其中这些层堆叠中的一个或多个可以施加到载体上。这里高折射率层和低折射率层的顺序可以与载体匹配,以便将载体结合到多层结构中。在另一个实施方案中,金属氧化物、金属硅酸盐、金属氧化物水合物、金属低氧化物、金属、金属氟化物、金属氮化物或金属氧氮化物层可与着色剂混合或掺杂。

[0043] 合适的着色剂或其他元素为例如无机有色颜料,例如有色金属氧化物,例如磁铁矿、氧化铬(III)或有色颜料,例如,Thenard's Blue (Co/Al尖晶石)或者元素例如钇或铈,以及通常来自钙钛矿、烧绿石、金红石和尖晶石结构的颜料。包含这些层的珠光颜料在其主体色调方面表现出很大的颜色变化,并且在许多情况下可能由于干涉而呈现出角度依赖的颜色变化(随角异色)。

[0044] 在优选的实施方案中,载体上的外层是高折射率金属氧化物。该外层可另外在上

述层堆叠上,或者在高折射率支撑体的情况下,可以是层堆叠的一部分,并且例如由TiO₂、低氧化钛、Fe₂O₃、SnO₂、ZnO、ZrO₂、Ce₂O₃、CoO、Co₃O₄、V₂O₅、Cr₂O₃和/或其混合物,例如钛铁矿或假铁板钛矿组成。特别优选TiO₂,还有Fe₂O₃。如果载体薄片涂有TiO₂,则TiO₂优选为金红石型变体,此外为锐钛矿变体。制备金红石的方法描述于例如现有技术的U.S.5,433,779、U.S.4,038,099、U.S.6,626,989、DE 25 22 572 C2和EP 0 271 767 B1中。为了将TiO₂转化为金红石而用作添加剂的薄氧化锡层(<10nm)优选在TiO₂沉淀之前施加到基材薄片上。

[0045] 效应颜料是已知的并且在大多数情况下是商业上可获得的并且可以通过本领域技术人员已知的标准方法制备。效应颜料优选通过湿化学方法制备,其中可以使用为制备珠光颜料而开发的已知湿化学涂覆技术,例如描述于DE 14 67 468,DE 19 59 998,DE 20 09 566,DE 21 06 613,DE 22 14 545,DE 22 15 191,DE 22 44 298,DE 2313 331,DE 24 29 762,DE 25 22 572,DE 31 37 808,DE 31 37809,DE 31 51 343,DE 31 51 354,DE 31 51 355,DE 32 11 602,DE 32 35 017,EP 0 608 388,WO 98/53011中。

[0046] 特别优选的效应颜料具有以下结构:

[0047] 基材薄片+TiO₂

[0048] 基材薄片+氧氮化钛

[0049] 基材薄片+SiO₂+TiO₂

[0050] 基材薄片+SnO₂+TiO₂

[0051] 基材薄片+Cr₂O₃+TiO₂

[0052] 基材薄片+Ce₂O₃+TiO₂

[0053] 基材薄片+ZrO₂+TiO₂

[0054] 基材薄片+TiO₂+Cr₂O₃

[0055] 基材薄片+TiO₂+SiO₂+TiO₂

[0056] 基材薄片+TiO₂+SiO₂

[0057] 基材薄片+TiO₂+SnO₂+TiO₂

[0058] 基材薄片+TiO₂+Fe₂O₃

[0059] 基材薄片+Fe₂O₃+TiO₂

[0060] 基材薄片+TiO₂+Al₂O₃+TiO₂

[0061] 基材薄片+TiO₂+ZrO₂+TiO₂。

[0062] 非常特别优选的效应颜料具有以下层结构:

[0063] 天然云母薄片+TiO₂

[0064] 天然云母薄片+氧氮化钛

[0065] 合成云母薄片+TiO₂

[0066] 合成云母薄片+氧氮化钛

[0067] Al₂O₃薄片+TiO₂

[0068] Al₂O₃薄片+氧氮化钛

[0069] SiO₂薄片+TiO₂

[0070] SiO₂薄片+氧氮化钛

[0071] glass薄片+TiO₂

[0072] glass薄片+氧氮化钛

- [0073] Fe_2O_3 薄片+ TiO_2
- [0074] Fe_2O_3 薄片+氧氮化钛
- [0075] TiO_2 薄片+ TiO_2
- [0076] TiO_2 薄片+ ZrO_2 + TiO_2
- [0077] TiO_2 薄片+ SiO_2 + TiO_2 。
- [0078] 某些可被例如根据本发明的覆盖层覆盖的市售效应颜料示于下方。

[0079]

商标名	生产商	基材	涂层	粒度 * [μm]
Xirallic® Crystal Silver	Merck KGaA	Al_2O_3	TiO_2	5-35
Iriodin® 103	Merck KGaA	天然云母	TiO_2	10-60
Iriodin® 9219	Merck KGaA	天然云母	TiO_2	10-60
SynCrystal® Silver	Eckart GmbH	合成云母	TiO_2	10-50
SYMIC® B001 Silber	Eckart GmbH	合成云母	TiO_2	5-25
SYMIC® C001 Silber	Eckart GmbH	合成云母	TiO_2	10-40
SYMIC® C604 Silber	Eckart GmbH	合成云母	TiO_2	10-40
SYMIC® OEM X-fine Silver	Eckart GmbH	合成云母	TiO_2	3-15
Magnapearl® 1000	BASF AG	天然云母	TiO_2	6-48
Magnapearl® 2000	BASF AG	天然云母	TiO_2	5-25
Magnapearl® 3100	BASF AG	天然云母	TiO_2	2-10
Lumina® Exterior Gold 2303D	BASF AG	天然云母	TiO_2	8-48
Lumina® Royal Copper	BASF AG	天然云母	TiO_2	10-34
Lumina® Royal Magenta	BASF AG	天然云母	TiO_2	10-34
Lumina® Royal Blue	BASF AG	天然云母	TiO_2	10-34
Exterior Polar White KC9119-SW	Fujian Kuncai Fine Chemicals Co., Ltd.	天然云母	TiO_2	5-25
Exterior Sterling White KC9103-SW	Fujian Kuncai Fine Chemicals Co., Ltd.	天然云母	TiO_2	10-45
Exterior Fine Gold Satin KC9201-SW	Fujian Kuncai Fine Chemicals Co., Ltd.	天然云母	TiO_2	5-25
Exterior Platinum Pearl KC9205-SW	Fujian Kuncai Fine Chemicals Co., Ltd.	天然云母	TiO_2	10-45
ADAMAS® A-100D	CQV Co., Ltd.	Al_2O_3	TiO_2	3-30
ADAMAS® A-901K Splendor White	CQV Co., Ltd.	Al_2O_3	TiO_2	5-30
ADAMAS® A-901S Dazzling White	CQV Co., Ltd.	Al_2O_3	TiO_2	9-45
ADAMAS® A-901K Splendor Gold	CQV Co., Ltd.	Al_2O_3	TiO_2	5-30
ADAMAS® A-701S Dazzling Gold	CQV Co., Ltd.	Al_2O_3	TiO_2	9-45

[0080]

ADAMAS® A-741S Dazzling Red	CQV Co., Ltd.	Al ₂ O ₃	TiO ₂	9-45
ADAMAS® A-781K Splendor Blue	CQV Co., Ltd.	Al ₂ O ₃	TiO ₂	5-30
ADAMAS® A-781S Dazzling Blue	CQV Co., Ltd.	Al ₂ O ₃	TiO ₂	9-45
Iriodin® 183	Merck KGaA	天然云母	TiO ₂	45-500
Miraval® Cosmic Silver	Merck KGaA	玻璃薄片	TiO ₂	20-200
Iriodin® 163	Merck KGaA	天然云母	TiO ₂	20-180
Iriodin® 111	Merck KGaA	天然云母	TiO ₂	1-15
CHAOS® C-901M Rutile Ultra Silk	CQV Co., Ltd.	合成云母	TiO ₂	3-17
CHAOS® C-901D Rutile Fine White	CQV Co., Ltd.	合成云母	TiO ₂	5-25
CHAOS® C-900D Fine White	CQV Co., Ltd.	合成云母	TiO ₂	5-25
CHAOS® C-907K Skye White	CQV Co., Ltd.	合成云母	TiO ₂	5-35
CHAOS® C-901K Splendor White	CQV Co., Ltd.	合成云母	TiO ₂	5-35
CHAOS® C-901S Rutile Dazzling Standard	CQV Co., Ltd.	合成云母	TiO ₂	9-45
CHAOS® C-900S Dazzling Standard	CQV Co., Ltd.	合成云母	TiO ₂	9-45
CHAOS® C-902S Super White	CQV Co., Ltd.	合成云母	TiO ₂	9-45
CHAOS® C-109S Super Pearl	CQV Co., Ltd.	合成云母	TiO ₂	9-41
CHAOS® C-109B Shimmering White	CQV Co., Ltd.	合成云母	TiO ₂	13-60
CHAOS® C-901E Glitter Pearl	CQV Co., Ltd.	合成云母	TiO ₂	17-100
Magchrom® N-5001C Natural Corona Gold	CQV Co., Ltd.	天然云母	TiO ₂	7-30
Magchrom® N-5001S Natural Dazzling Gold	CQV Co., Ltd.	天然云母	TiO ₂	9-45

[0081] *引用的粒度在每种情况下均为使用Malvern 2000测量的d₁₀-d₉₀值。

[0082] 在该专利申请中，“高折射率”表示≥1.8的折射率，而“低折射率”表示折射率<1.8。

[0083] 为了改善润湿性、分散性和/或与相应应用介质的相容性，根据应用领域，经常建议使成品效应颜料经过无机和/或有机后涂覆或后处理，例如用硅烷处理。合适的后涂覆或后处理例如DE专利22 15 191、DE-A 31 51 354、DE-A 32 35 017或DE-A 33 34 598中描述的方法。该后涂覆简化了颜料处理，特别是掺入各种介质中。

[0084] 与未稳定化的效应颜料相比，根据本发明的效应颜料具有增强的温度和热稳定性。稳定化的效应颜料可毫无问题地掺入到釉底料和釉料中。根据所需的效果，釉料可以是无光泽的，也可以是透明至不透明的。

[0085] 涂覆陶器、玻璃制品和陶瓷制品以通过细度或颜色来改善(填充)表面通常使用陶瓷涂料组合物进行。釉底料通常由玻璃料、粘合剂和任选的颜料组成。该釉底料通常包含用于烧制范围600-1200℃的烧结料,其中所述烧结料由通常在烧结料中的成分组成,例如Al₂O₃、SiO₂、B₂O₃、TiO₂、ZrO₂、Sb₂O₃、P₂O₅、Fe₂O₃、碱金属氧化物和碱土金属氧化物。除了根据本发明的效应颜料之外,无机有色颜料,例如,选自Co、Cr、Cu、Mn、Fe、Zr、V、Al、Ni、Si、Sb、Pr、Ca或CdSe(囊装的)及其混合物的有色金属氧化物和/或金属氢氧化物可进一步以0-30重量%,优选5-20重量%,和特别是5-15重量%加入到烧结料中,基于无机组分的量。

[0086] 除了效应颜料之外,釉底料浆可进一步包含0-70重量%,优选10-60重量%,特别是20-50重量%的粘合剂。粘合剂的选择取决于要生产的涂层的技术要求。合适的粘合剂特别是通常考虑用于陶瓷的所有粘合剂或粘合剂混合物,特别是网印介质。因此,可使用基于纤维素、聚乙二醇、硝酸纤维素、烷基纤维素、羟纤维素、羟烷基纤维素醚、羟烷基纤维素、乙酰丙酸纤维素和丁酸酯、聚丙烯酸酯树脂、聚甲基丙烯酸酯树脂、聚酯树脂、多酚树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、聚萘烯树脂、聚乙烯树脂、聚氯乙烯树脂、聚乙烯吡咯烷酮树脂、聚苯乙烯和改性聚苯乙烯、聚 α -甲基苯乙烯、氢化松香酯、聚烯烃、香豆酮-茛树脂、烃树脂、酮树脂、醛树脂、芳香树脂、甲醛树脂、氨基甲酸树脂、磺酰胺树脂、环氧树脂、聚氨酯和/或天然油或所述物质衍生物的粘合剂。此外,常见的表面涂层粘合剂,例如聚氨酯-丙烯酸酯树脂、丙烯酸酯-三聚氰胺树脂、醇酸树脂、聚酯树脂、聚氨酯、硝化纤维素、酮树脂、醛树脂和聚乙烯醇缩丁醛、丙烯酸酯树脂或环氧树脂和其混合物。

[0087] 然而,该应用也可在没有粘合剂的情况下进行,例如以粉尘形式。在这种情况下,将效应颜料和烧结料粉末干燥混合并施加,例如通过散射。

[0088] 如果需要溶剂,则必须以专业的方式将釉底料浆中的溶剂组分与相应的粘合剂匹配。在制备过程中,可使用水和所有有机溶剂,优选可与水乳化或混溶的那些。合适的溶剂是迄今为止在陶瓷涂料组合物中使用的那些,例如松油,松油醇,酯醇,甲苯,石脑油,矿物油,脂族或芳族烃,酯,植物油,脂族醇,例如具有2-4个碳原子的那些,例如乙醇,丁醇,酯醇,十三烷醇,异丙醇或酮,例如丙酮或甲基乙基酮,乙二醇或二醇醚,例如三丙二醇甲醚,丙二醇单乙醚,或二醇,例如乙二醇和丙二醇,或聚醚二醇,例如聚乙二醇和聚丙二醇,或多元醇,例如具有2-6个碳原子的脂族三醇和四醇,例如三羟甲基乙烷,三羟甲基丙烷,甘油,1,2,4-丁三醇,1,2,6-己三醇和季戊四醇,以及来自其他类化合物或上述溶剂混合物的所有其他溶剂。优选使用Karsten, Lackrohstofftabellen [Coating Raw Material Tables], 1987年第8版中列出的溶剂。特别是,使用与水无限混溶的溶剂。

[0089] 釉底料通常包含0-90重量%的水和/或有机溶剂或溶剂混合物,优选5-80重量%,特别是20-70重量%,基于该釉底料浆。

[0090] 作为额外的其他组分,釉底料浆可包含至多15重量%,优选0.1-5重量%的一种或多种粘度调节剂。这些调节剂同样为现有技术已知,其实例为乙基纤维素、硝酸纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、丙烯酸树脂、聚(乙烷基)丁醛树脂、羧甲基纤维素和乙基羟乙基纤维素。

[0091] 釉底料浆还可包含其他改性成分,例如分散剂、润湿剂、抗沉降剂、流动助剂等。

[0092] 将包含玻璃料、任选其他添加剂、着色剂或着色颜料的釉底料浆研磨,优选湿磨至研磨细度为0.1-300 μ m,优选10-20 μ m。最后,将效应颜料混入。

[0093] 通过常规应用方法,例如喷涂、刷涂,流涂或浸涂,可将成品釉底料浆应用于瓷砖、陶器、玻璃或陶瓷表面。优选应用于烧制或未烧制的瓷砖、烧制或未烧制的陶器和陶瓷制品。釉底料浆优选应用于未烧制的产品。随后将施加的釉底料浆干燥,优选在50-200℃下干燥0.5-5h。最后,将涂覆的产物在400-1200℃下焙烧数小时,优选2-48h。

[0094] 包含根据本发明的效应颜料的釉底料提供了陶器涂层,例如未烧制的屋顶瓦片和陶瓷,例如釉面和无釉砖,在颜色和光泽以及用于新颖有趣色彩的可能性方面具有可观的改善光学性质。

[0095] 根据本发明的效应颜料还适用于制备可流动颜料制剂和干燥制剂,特别是用于印刷油墨和漆料(优选汽车漆),由根据本发明的颜料、粘合剂和任选的一种或多种添加剂组成。

[0096] 本发明还涉及根据本发明的效应颜料在色料、漆料、印刷油墨、塑料、陶瓷材料、玻璃中的用途,用于塑料和纸张的激光标记以及用在化妆品配方中,特别是印刷油墨。此外,根据本发明的颜料还适用于制备颜料制剂和制备干燥制剂,例如颗粒、薄片、丸粒、团块等。干燥制剂特别适用于漆料和印刷油墨。

[0097] 因此,本发明还涉及包含根据本发明的效应颜料的制剂。

[0098] 以下实施例意欲解释本发明,而非对其进行限制。

[0099] 实施例1

[0100] 将100g **Iriodin**[®] 103(来自Merck的TiO₂/云母颜料)搅拌入2升去矿物质水中并加热至70℃。然后计量加入60g 32%氯化铈(III)溶液,在此期间通过同时滴加32%氢氧化钠溶液使pH值恒定在4.5。加完后,再搅拌30分钟。将产物滤出,洗涤,在110℃下干燥10小时,随后在850℃下煅烧30分钟。然后过筛。得到具有白色主体色调、高光泽度和以下粒度分布的效应颜料:

[0101] D₁₀ = 10μm

[0102] D₉₀ = 60μm

[0103] 实施例1的效应颜料在>1000℃的温度下稳定。

[0104] 实施例2

[0105] 将100g **Xirallic**[®] Crystal Silver(涂覆有TiO₂的Al₂O₃薄片,来自Merck的效应颜料)悬浮在2升去矿物质水中,并将悬浮液加热至85℃。然后计量加入55g 32%氯化铈(III)溶液,在此期间通过同时滴加32%氢氧化钠溶液使pH值恒定在4.5。加完后,再搅拌30分钟。将产物滤出,洗涤,在110℃下干燥12小时,随后在850℃下煅烧45分钟。然后过筛。得到具有白色主体色调、非常高光泽、非常强闪光效果和以下粒度分布的效应颜料:

[0106] D₁₀ = 5μm

[0107] D₉₀ = 30μm

[0108] 实施例2的效应颜料在>1100℃的温度下稳定。

[0109] 实施例3

[0110] 将100g **Miraval**[®] Cosmic Silver(涂覆TiO₂的玻璃薄片,来自Merck的效应颜料)悬浮在2升去矿物质水中,并将悬浮液加热至85℃。然后计量加入55g 32%氯化铈(III)溶液,在此期间通过同时滴加32%氢氧化钠溶液使pH值恒定在4.5。加完后,再搅拌30分钟。

将产物滤出,洗涤,在110℃下干燥12小时,随后在850℃下煅烧45分钟。然后过筛。得到具有白色主体色调、非常高光泽、非常强闪光效果和以下粒度分布的效应颜料:

[0111] $D_{10}=20\mu\text{m}$

[0112] $D_{90}=200\mu\text{m}$

[0113] 实施例3的效应颜料在 $>1000^\circ\text{C}$ 的温度下稳定。

[0114] 实施例4

[0115] 将100g云母薄片搅拌入2升去矿物质水中并加热至70℃。然后计量加入90g氯化锡(IV)溶液,在此期间通过同时滴加32%氢氧化钠溶液使pH值恒定在2.3。然后计量加入200g氯化钛(IV)溶液,在此期间通过同时滴加32%氢氧化钠溶液使pH值恒定在1.9。然后滴加60g32%氯化铈(III)溶液,在此期间通过同时滴加32%氢氧化钠溶液使pH值恒定在4.5。加完后,再搅拌30分钟。将产物滤出,洗涤,在110℃下干燥10小时,随后在850℃下煅烧30分钟并然后过筛,得到具有白色主体色调、高光泽度和以下粒度分布的效应颜料:

[0116] $D_{10}=10\mu\text{m}$

[0117] $D_{90}=60\mu\text{m}$

[0118] 实施例4的效应颜料在 $>1000^\circ\text{C}$ 的温度下稳定。

[0119] 实施例5

[0120] 将100g云母薄片搅拌入2升去矿物质水中并加热至70℃。然后计量加入90g氯化锡(IV)溶液,在此期间通过同时滴加32%氢氧化钠溶液使pH值恒定在2.3。然后计量加入200g氯化钛(IV)溶液,在此期间通过同时滴加32%氢氧化钠溶液使pH值恒定在1.9。然后滴加60g32%氯化铈(III)溶液,在此期间通过同时滴加32%氢氧化钠溶液使pH值恒定在4.5。加完后,再搅拌30分钟。将产物滤出,洗涤,在110℃下干燥10小时,随后在850℃下煅烧30分钟。然后过筛。得到具有白色主体色调、中度光泽和以下粒度分布的效应颜料:

[0121] $D_{10}=5\mu\text{m}$

[0122] $D_{90}=25\mu\text{m}$

[0123] 实施例5的效应颜料在 $>1000^\circ\text{C}$ 的温度下稳定。

[0124] 实施例6

[0125] 将100g **Iriodin[®] 100** (涂覆TiO₂的云母薄片,来自Merck的效应颜料)搅拌入2升去矿物质水中并加热至70℃。然后计量加入60g32%氯化铈(III)溶液,在此期间通过同时滴加32%氢氧化钠溶液使pH值恒定在4.5。加完后,再搅拌30分钟。将产物滤出,洗涤,在110℃下干燥10小时,随后在1000℃下煅烧30分钟。然后过筛。得到具有白色主体色调、高光泽度和以下粒度分布的效应颜料:

[0126] $D_{10}=10\mu\text{m}$

[0127] $D_{90}=60\mu\text{m}$

[0128] 实施例6的效应颜料在 $>1000^\circ\text{C}$ 的温度下稳定。

[0129] 实施例7

[0130] 将100g **Iriodin[®] 123** (涂覆TiO₂的云母薄片,来自Merck的效应颜料)搅拌入2升去矿物质水中并加热至70℃。然后计量加入60g32%氯化锡(IV)/铈(III)溶液,在此期间通过同时滴加32%氢氧化钠溶液使pH值恒定在4.5。加完后,再搅拌30分钟。将产物滤出,洗

涤,在110°C下干燥10小时,随后在850°C下煅烧30分钟。然后过筛。得到具有白色主体色调、中度光泽和闪光效果以及以下粒度分布的效应颜料:

[0131] $D_{10}=5\mu\text{m}$

[0132] $D_{90}=25\mu\text{m}$

[0133] 实施例7的效应颜料在 $>1000^\circ\text{C}$ 的温度下稳定。

[0134] 实施例8

[0135] 将100g **Iriodin**[®] 6163 (涂覆TiO₂的合成云母薄片,来自Merck的效应颜料) 悬浮在2升去矿物质水中,并将悬浮液加热至85°C。然后计量加入55g 32%氯化铈(III)溶液,在此期间通过同时滴加32%氢氧化钠溶液使pH值恒定在4.5。加完后,再搅拌30分钟。将产物滤出,洗涤,在110°C下干燥12小时,随后在850°C下煅烧45分钟。然后过筛。得到具有白色主体色调、高光泽度和强闪光效果以及以下粒度分布的效应颜料:

[0136] $D_{10}=20\mu\text{m}$

[0137] $D_{90}=180\mu\text{m}$

[0138] 实施例8的效应颜料在 $>1000^\circ\text{C}$ 的温度下稳定。

[0139] 实施例9

[0140] 将100g **Colorstream**[®] Viola Fantasy (涂覆TiO₂的SiO₂薄片,来自Merck的效应颜料) 悬浮在2升去矿物质水中,并将悬浮液加热至85°C。然后计量加入55g 32%氯化铈(III)溶液,在此期间通过同时滴加32%氢氧化钠溶液使pH值恒定在4.5。加完后,再搅拌30分钟。将产物滤出,洗涤,在110°C下干燥12小时,随后在850°C下煅烧45分钟。然后过筛。得到具有白色主体色调、非常高光泽度、随角异色和以下粒度分布的效应颜料:

[0141] $D_{10}=5\mu\text{m}$

[0142] $D_{90}=50\mu\text{m}$

[0143] 实施例9的效应颜料在 $>1000^\circ\text{C}$ 的温度下稳定。

[0144] 实施例10

[0145] 将100g **Iriodin**[®] 183 (涂覆TiO₂的云母薄片,来自Merck的效应颜料) 搅拌入2升去矿物质水中并加热至70°C。然后计量加入60g32%氯化铈(III)溶液,在此期间通过同时滴加32%氢氧化钠溶液使pH值恒定在4.5。加完后,再搅拌30分钟。将产物滤出,洗涤,在110°C下干燥10小时,随后在1000°C下煅烧30分钟。然后过筛。得到具有白色主体色调、高光泽度、强闪光效果和以下粒度分布的效应颜料:

[0146] $D_{10}=45\mu\text{m}$

[0147] $D_{90}=500\mu\text{m}$

[0148] 实施例10的效应颜料在 $>1000^\circ\text{C}$ 的温度下稳定。

[0149] 实施例1-10中制备的颜料的改善稳定性在每种情况下通过与未稳定颜料相比的应用特异性测试来证明。为此,以相同的方式使用未稳定的颜料(例如实施例1中的**Iriodin**[®] 103)和在每种情况下稳定的颜料,并且在视觉上评价两种工件的颜色和珠光效果。与相应的市售或未稳定效应颜料相比,每种情况下稳定化的颜料表现出较少的变色和更好的珠光效果。

[0150] 作为代表,此处可提及用于瓷器工件的丝网印刷,其分为3个步骤。

[0151] 1) 制备印刷浆料:

[0152] 为了通过陶瓷颜色在陶瓷基材上制备精细彩色网格和浮雕状印刷品,使用丝网印刷油,其防止印刷后色浆的流动并产生具有清晰轮廓的印刷品。为此,使用已知粘合剂的添加剂,其由细碎的天然或合成蜡和/或细碎的无机硅酸盐或氧化物物质组成,所述无机硅酸盐或氧化物物质能够在烧制过程中掺入助熔剂的硅酸盐结构中。将具有相应量的烧结料和印刷介质(丝网印刷油221-ME和Screenprint Bulk 803035MR-两者均来自Ferro的市售产品-用于实施例中的)的珠光颜料称重并均化以进行一系列的实验:

[0153] 称出根据实施例1-10的效应颜料并用相应量的以下组成的烧结料均化:

[0154]

烧结料	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
wt%	9.7	5.2	1.1	1.3	10.1	69.6	3.0

[0155] 以下步骤与印刷浆料的组成无关。

[0156] 2) 印刷瓷砖

[0157] 获得的印刷浆料可通过标准印刷工艺、滑移法,喷涂法或转移印刷施加到瓷砖上。在所有情况下,将经印刷的瓷砖在干燥箱或通风橱中在60-110°C的温度下干燥,以蒸发印刷油中存在的溶剂。在根据本发明的实施例中,通过刮刀和丝网印刷将印刷浆料施加到瓷砖上。

[0158] 3) 烧制印刷瓷砖

[0159] 然后通过温度曲线在燃烧炉中烧制经印刷和干燥的瓷砖。

[0160] 180min:加热至1100°C,

[0161] 3min:保持于1100°C,

[0162] 120min:快速冷却至600°C,

[0163] 300min:缓慢冷却至室温。