

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09C 3/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410083039.0

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100420721C

[22] 申请日 2004.9.24

[21] 申请号 200410083039.0

[73] 专利权人 林一中

地址 325025 浙江省温州市经济技术开发区
滨海园区 A503 小区

[72] 发明人 林一中 金文松

[56] 参考文献

US4545821A 1985.10.8

US5326392A 1994.7.5

CN1469910A 2004.1.21

CN1261388A 2000.7.26

US5223034 1993.6.29

US5472941A 1995.12.5

CN1353145A 2002.6.12

审查员 刘晓静

[74] 专利代理机构 北京三高永信知识产权代理有
限责任公司

代理人 何文彬

权利要求书 3 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

供外部使用的珠光颜料

[57] 摘要

片状基材涂覆金属氧化物而成的珠光颜料，再涂覆金属亚磷酸盐(亚磷酸铝或亚磷酸锌)和水合氧化铈(或氢氧化铈)后，再经水解硅烷偶联剂处理，就可明显提高珠光颜料的稳定性，明显提高珠光涂层在外部使用时的抗老化性能。

1、供外部使用的珠光颜料，它的结构包括：

第一层，由片状基材组成；

第二层，包括一种或两种金属氧化物；

第三层，包括一种金属亚磷酸盐；

第四层，由水合氧化铈或氢氧化铈组成；

第五层，包括一种水解硅烷偶联剂；

其中，第一层和第二层经煅烧后形成基本型珠光颜料，第三层，第四层和第五层为后涂覆层。

2、权利要求1的珠光颜料，其特征在于片状基材为云母。

3、权利要求1的珠光颜料，其特征在于第二层金属氧化物是二氧化钛。

4、权利要求1的珠光颜料，其特征在于第二层金属氧化物是氧化铁(III)。

5、权利要求1的珠光颜料，其特征在于第三层的金属亚磷酸盐是亚磷酸铝。

6、权利要求1的珠光颜料，其特征在于第三层的金属亚磷酸盐是亚磷酸锌。

7、权利要求1的珠光颜料，其特征在于第五层的硅烷偶联剂为含有烷氧基团的硅烷偶联剂。

8、权利要求5中的珠光颜料，亚磷酸铝的量，以铝元素计占基本型珠光颜料的重量比例为0.01~1.0%。

9、权利要求8中的珠光颜料，其中铝元素占基本型珠光颜料的重量比例为0.05~0.5%。

10、权利要求6中的珠光颜料，亚磷酸锌的量，以锌元素计占基本型珠光颜料的重量比例为0.05~1.5%。

11、权利要求10中的珠光颜料，其中锌元素占基本型珠光颜料的重量比例为0.1~0.6%。

12、权利要求1中的珠光颜料，构成第五层的铈的水合氧化物或氢氧

化物的量，以铈元素计占基本型珠光颜料的重量比例为 0.05~1.5%。

13、权利要求 12 中的珠光颜料，其中铈元素占基本型珠光颜料的重量比例为 0.1~0.6%。

14、权利要求 1 的珠光颜料，构成第五层的硅烷偶联剂的量，占基本型珠光颜料的重量比例为 0.5~10.0%。

15、权利要求 14 中的珠光颜料，其中硅烷偶联剂的量，占基本型珠光颜料的重量比例为 1.0~5.0%。

16、一种制备权利要求 1 的珠光颜料的方法，它包括：

第一步，将基本型珠光颜料悬浮于水中，并加热升温至 20~100℃；

第二步，加入亚磷酸或亚磷酸盐，使悬浮液 PH 值调至 3.0 或以下，再加入水溶性铝盐或锌盐，搅拌均匀后，加入稀碱液，使悬浮液 PH 值慢慢地升至 5.0~7.0；

第三步，加入水溶性铈盐，同时维持悬浮液 PH 值不变；

第四步，加入稀碱液，使悬浮液 PH 值升至 8.0，再滴加一种硅烷偶联剂，并维持搅拌 2 小时；

第五步，过滤所得的悬浮液取出颜料，并经洗涤，然后在 140℃连续干燥 16 小时。

17、一种制备权利要求 1 的珠光颜料的方法，它包括：

第一步，将基本型珠光颜料悬浮于水中，并加热升温至 20~100℃；

第二步，加入亚磷酸或亚磷酸盐，再加入稀盐酸，使悬浮液 PH 值调至 3.0 或以下，再加入水溶性铝盐或锌盐，搅拌均匀后，加入稀碱液，使悬浮液 PH 值慢慢地升至 5.0~7.0；

第三步，加入水溶性铈盐，同时维持悬浮液 PH 值不变；

第四步，加入稀碱液，使悬浮液 PH 值升至 8.0，再滴加一种硅烷偶联剂，

并维持搅拌 2 小时；

第五步，过滤所得的悬浮液取出颜料，并经洗涤，然后在 140℃连续干燥 16 小时。

18、权利要求 16 或 17 的方法，其中基本型珠光颜料为二氧化钛涂覆云母的珠光颜料。

19、权利要求 16 或 17 的方法，其中基本型珠光颜料为氧化铁(III)涂覆云母的珠光颜料。

20、权利要求 16 或 17 的方法，其中第一步加热升温至 50~80℃。

21、权利要求 16 或 17 的方法，其中第二步使悬浮液的 PH 值升至 5.5~6.5。

22、权利要求 16 或 17 的方法，其中第四步滴加的硅烷偶联剂为含有烷氧基团的硅烷偶联剂。

供外部使用的珠光颜料

本发明涉及一种经后涂覆的珠光颜料，以及制备它的方法。这种经后涂覆处理的珠光颜料具有优异的稳定性，明显提高了它在外部使用场合下的抗失光和抗变色的抗老化性能。可供暴露于室外的各种场合下使用。

珠光颜料是在片状基材上涂覆金属氧化物而构成，目前应用最广泛的金属氧化物为二氧化钛和氧化铁（III）。由于光的折射和反射以及光的吸收作用和光的干涉作用，使珠光颜料能呈现出从银白色至各种彩色的珠光光泽。

珠光颜料用于室外的各种场合时，如汽车表面涂装漆、建筑物外墙装饰涂料等，由于常年暴露室外，经受高温、潮湿等天气影响，漆膜或涂层将引起粉化、起泡，最终导致珠光光泽消失和严重退色，这就是珠光涂层老化现象。

为了克服珠光颜料外部使用时引起的涂层老化现象，近年来，各国开发了一些经后涂覆处理的外用型珠光颜料。

美国专利（US4134776）首先推出经后涂覆处理的外用型珠光颜料。该颜料是在片状基材上涂覆金属氧化物后，再涂覆三价铬的水合氧化物（或氢氧化物）所构成。这种颜料外部使用时有很好地稳定性，直至今日仍在各国使用。但由于此颜料固有的淡绿色，以及铬对环境的潜在影响，近年来，一些国家已不再使用这种颜料。

日本专利（JP1-292067）公开了一种经后涂覆处理的外用型珠光颜料。后涂覆层由在次磷酸盐存在下生成水合氧化锆、加上锰、钴、铈的一种水合氧化物所组成，最后经水解硅烷偶联剂处理。该专利所列的测试数据表明，经过水解硅烷偶联剂处理后，珠光颜料的稳定性就有了较大的提高。

欧洲专利（EP0632109A1）公开了对珠光颜料进行后涂覆处理，增强其稳定性的方法。后涂覆层由水合二氧化硅、加上水合氧化铝和水合氧化锆

和/或水合氧化铈所组成。最后，再用水解硅烷偶联剂或铝酸锆偶联剂处理而成。

美国专利(US5759255)也公开了一种新研制的经后涂覆处理的外用型珠光颜料。后涂覆层由水合氧化铝和水合氧化铈所组成。最后也同样经过水解硅烷偶联剂处理而成。

本发明经试验得出，涂覆金属氧化物的珠光颜料，再涂覆金属亚磷酸盐(亚磷酸铝或亚磷酸锌)和水合氧化铈(或氢氧化铈)两种化合物后，再经水解硅烷偶联剂处理，就可以明显增强珠光颜料的稳定性，明显提高它在外使用场合下的抗失光、抗变色的抗老化性能。

本发明经后涂覆处理的外用型珠光颜料，具有以下结构：

第一层，由片状基材组成。

第二层，包括一种或两种金属氧化物。

第三层，包括一种金属亚磷酸盐。

第四层，由铈的水合氧化物(或氢氧化物)组成。

第五层，包括一种水解硅烷偶联剂。

上述结构中，第一层，第二层，经煅烧后形成基本型珠光颜料。第三层，第四层和第五层，为该基本型珠光颜料的后涂覆层。

适用第一层的片状基材，优选云母。

适用第二层的金属氧化物主要有二氧化钛和氧化铁(III)，以及二氧化锡、氧化锌、氧化铝，氧化硅和其它金属氧化物。

适用第三层的一种金属亚磷酸盐是亚磷酸铝或亚磷酸锌。

适用第五层的硅烷偶联剂应具有 $YR-SiX_3$ 的结构。其中 Y 为一个有机官能团。X 为烷氧基团，R 为烃基。有机官能团和烷氧基团直接或间接与硅连接在一起。珠光颜料在使用过程中，硅烷偶联剂作为有机介质与珠光颜料间的界面，加强了两者间的亲合力。

可供选择的硅烷偶联剂有，带氨基的硅烷偶联剂，例如 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三

甲氧基硅烷、N—(β 氨基乙基)—γ—氨基丙基甲基二甲氧基硅烷等。不带氨基的硅烷偶联剂，例如 γ—缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、γ—甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ—甲基丙烯酰氧基丙基甲基三甲氧基硅烷、γ—巯丙基三甲氧基硅烷等。

本发明的外用型珠光颜料的详细制备方法由以下五步组成。

第一步，将涂覆有一种或一种以上金属氧化物的基本型珠光颜料加入去离子水中，搅拌制成悬浮液，并加热升温至 20~100℃，优选为 50~80℃。

第二步，加入亚磷酸或亚磷酸盐。如果使用亚磷酸盐，则悬浮液的 PH 值会升高，再加入稀盐酸，使悬浮液 PH 值降至 3.0 或以下。再加入水溶性铝盐或水溶性锌盐，搅拌均匀后，缓缓地加入稀碱液，使悬浮液的 PH 值慢慢地升至 5.0~7.0，优选 5.5~6.5，并继续搅拌一刻钟。此时，加入的亚磷酸或亚磷酸盐与水溶性铝盐或水溶性锌盐产生水解反应，并以亚磷酸铝或亚磷酸锌的形式涂覆在颜料颗粒表面上。

涂覆的亚磷酸铝以铝元素计占基本型珠光颜料的重量比例为 0.01~1.0%，优选 0.05~0.5%。涂覆的亚磷酸锌以锌元素计占基本型珠光颜料的重量比例为 0.05~1.5%，优选 0.1~0.6%。

第三步，加入水溶性铈盐，同时加入稀碱液，使悬浮液的 PH 值维持在 5.5~6.5 不变。加完后继续搅拌 20 分钟。此时，加入的铈盐以水合氧化铈（或氢氧化铈）的形式涂覆在颜料颗粒表面上。涂覆的水合氧化铈（或氢氧化铈）以铈元素计占基本型珠光颜料的重量比例为 0.05~1.5%，优选 0.1~0.6%。

第四步，继续加入稀碱液，将悬浮液的 PH 值升至 8.0。然后滴加一种硅烷偶联剂，滴加完毕后，继续维持搅拌 2 小时。加入的硅烷偶联剂占基本型珠光颜料的重量比例为 0.5~10%，优选 1.0~5.0%。

第五步，过滤所得的悬浮液，取出经涂覆处理的颜料颗粒，经水洗涤除去可溶性盐份，并在 140℃ 下，连续干燥 16 小时。

后涂覆处理中，适用的亚磷酸和亚磷酸盐如亚磷酸、亚磷酸钠、亚磷酸氢钠、亚磷酸钾、亚磷酸氢钾等水溶性化合物。

适用的水溶性铝盐或锌盐如水溶性氯化物、水溶性硝酸盐、水溶性硫酸盐以及这些盐类的水合物等。

适用的铈盐如氯化铈、硝酸铈等水溶性盐。

适用的硅烷偶联剂选自前述的各种硅烷偶联剂。

本发明经后涂覆的珠光颜料，可供暴露于室外的各种场合下使用。例如汽车漆、摩托车漆、自行车漆、建筑外墙涂料等。也可以用于其它场合，例如油墨、皮革、塑料和化妆品等。

为进一步说明，列举以下实施例。

实施例 1

在一升去离子水中加入 100g 银白色云母钛珠光颜料（Taizhu1202 型，含 30%金红石型二氧化钛和 70%的云母），搅拌制成悬浮液，加热升温至 75℃，并维持此温度不变。

加入 0.36g 亚磷酸，再加入 9ml 浓度为 80g/l 的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液，并搅拌 20 分钟，然后加入 3.5%的氢氧化钠水溶液，将悬浮液的 PH 值慢慢地提高到 6.0，再继续搅拌一刻钟。

加入 18ml 浓度为 25g/l 的 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液，同时加入 3.5%氢氧化钠水溶液，维持悬浮液的 PH 值为 6.0 不变。

继续搅拌 20 分钟后，加入 3.5%氢氧化钠水溶液，使悬浮液的 PH 值升高至为 8.0。接着在 10 分钟内加入 4g 环氧官能硅烷偶联剂（ γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷），再在 75℃下连续搅拌 2 小时。

然后，经过滤将颜料颗粒从悬浮液中分离出来，并用去离子水洗涤，以除去可溶性盐份。随后将颜料在 140℃下干燥 16 小时。

这样，就得到一种可以供外部使用的银白色珠光颜料。

实施例 2

在一升去离子水中加入 100g 古铜色云母铁珠光颜料（Taizhu4001 型，

含 38%的 Fe_2O_3 和 62%的云母) 搅拌制成悬浮液, 加热升温至 75°C , 并维持此温度不变。

加入 0.12g 亚磷酸, 再加入 5ml 浓度为 40g/l 的 ZnCl_2 水溶液, 并搅拌 20 分钟。然后缓缓地加入 3.5%氢氧化钠水溶液, 将悬浮液的 PH 值慢慢地提高到 6.0, 再继续搅拌一刻钟。

加入 20ml 浓度为 25g/l 的 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液, 同时加入 3.5%氢氧化钠水溶液, 维持悬浮液的 PH 值为 6.0 不变。

继续搅拌 20 分钟后, 加入 3.5%氢氧化钠水溶液, 使悬浮液的 PH 值升高到 8.0。接着在十分钟内加入 3g 双氨基硅烷偶联剂 (N-(β 氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷), 并 75°C 下继续搅拌 2 小时。

然后, 经过滤将颜料颗粒从悬浮液中分离出来, 并用去离子水洗涤, 以除去可溶性盐份, 随后将颜料在 140°C 下干燥 16 小时。

这样得到了一种可供外部使用的古铜色珠光颜料。

实施例 3

重复实施例 1 的步骤, 不同的是所用的基本型珠光颜料改为兰色干涉色云母钛珠光颜料 (Taizhu2004 型, 含 52%金红石型二氧化钛和 48%云母)。

最终得到可供外部使用的兰色干涉色珠光颜料。

对比实施例 1

在一升去离子水中, 加入 100g 银白色云母钛珠光颜料 (Taizhu1202 型, 含 30%金红石型二氧化钛和 70%的云母), 搅拌制成悬浮液, 加热升温至 75°C , 并维持此温度不变。

向悬浮液中滴加稀盐酸, 使 PH 值降至 6.0。然后滴加由 32ml 浓度为 5%的 CrCl_3 水溶液经 100ml 去离子水稀释后的溶液。同时滴加 10%NaOH 溶液, 以维持悬浮液的 PH 值不变, 大约需 30 分钟加完。

接着经过滤将珠光颜料从悬浮液中取出, 并经洗涤, 再在 120°C 下烘干

1 小时。

这样就得到了一种按 US41434776 所述的方法制备的，经水合氧化铬（或氢氧化铬）涂覆的外用型银白色珠光颜料。

老化试验

对实施例和对比实施例所得的珠光颜料，以及基本型珠光颜料经人工加速老化试验，评价它们的抗老化性能。

1、试验涂板制作

将实施例及对比实施例中得到的珠光颜料和基本型珠光颜料，加入到丙烯酸/氨基涂料体系中（其中珠光颜料与树脂的比例为 0.2），组成珠光涂料，并作为整个涂层体系的一部分，喷涂到尺寸为 $0.8 \times 70 \times 150\text{mm}$ 经电泳和中涂后的钢板上。该涂层体系由一道白色 Base（厚度 $15 \sim 20 \mu\text{m}$ ），加上一道珠光涂层再加上一道罩光清漆组成。其中珠光涂层的厚度约 $15 \sim 20 \mu\text{m}$ ，整个涂层厚度约 $60 \sim 80 \mu\text{m}$ ，喷涂后经 $140^\circ\text{C} \times 30\text{min}$ 烘烤。这样就制成了含珠光涂层的试验涂板。

2、涂板的老化试验

将试验涂板暴露于 QUV 试验机中，经受人工加速老化试验，在 70°C 下紫外光照射 8 小时（UV—313 灯管），接着在 50°C 下凝露 4 小时，如此往复循环。

加速老化试验的综合效应，是让试验涂板在高温下增强紫外光的照射和在湿热的凝露水气气氛中加速对涂层的破坏作用。按美国专利（US4134776）对 QUV 老化试验 672 小时与佛罗里达州南部暴晒两年的试验结果相比较，两者是比较接近的。

本试验经 840 小时和 1440 小时的试验后，取出试验涂板，然后按“GB/T1766—1995 色漆和清漆涂层老化的评级方法”进行测定和评级。

3、老化试验结果

老化试验结果如表 1。

表 1 涂板人工加速 QUV 老化试验结果

试验样品	老化时间 小时	失光率 %	失光等级	色相变化 ΔE	变色等级
实施例 1	840	0.93	无失光 (0 级)	3.08	轻微变色 (2 级)
	1440	-0.93	无失光 (0 级)	3.93	轻微变色 (2 级)
实施例 2	840	1.22	无失光 (0 级)	3.44	轻微变色 (2 级)
	1440	-0.45	无失光 (0 级)	4.39	轻微变色 (2 级)
对比实施例 1	840	4.10	轻微失光 (1 级)	4.52	轻微变色 (2 级)
	1440	5.11	轻微失光 (1 级)	5.62	轻微变色 (2 级)
对比样 TZ1004	840	86.9	完全失光 (5 级)	>12	严重变色 (5 级)
对比样 TZ1201	840	52.5	严重失光 (4 级)	>12	严重变色 (5 级)

备注：1、对比样 TZ1004 为锐钛型珠光颜料；TZ1201 为金红石型珠光颜料。

2、失光率为丢失光泽占原始光泽的百分比，光泽度由分光光度计测定。

3、色相变化 ΔE ，由分光光度计测定。

由表 1 可见，本发明经后涂覆处理的珠光颜料，与其它各种珠光颜料相比较，具有更好的稳定性，外部使用时具有更好的抗失光和抗变色的抗老化性能。