



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02113856.7

[43] 公开日 2003 年 1 月 1 日

[11] 公开号 CN 1388185A

[22] 申请日 2002.6.10 [21] 申请号 02113856.7

[71] 申请人 西南师范大学

地址 400715 重庆市北碚

[72] 发明人 章娴君 张庆熙 罗玲 王显祥

[74] 专利代理机构 重庆华科专利事务所

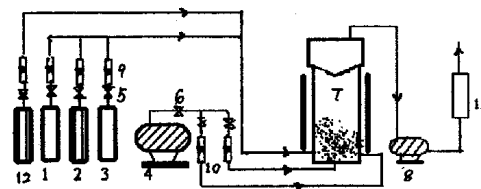
代理人 康海燕

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

[54] 发明名称 制备云母珠光颜料的新工艺

[57] 摘要

制备云母珠光颜料的新工艺,以羰基金属或其它金属有机化合物为反应物原料,以超细云母粉为基材,先对基材进行活化处理,然后将压缩空气、反应物原料蒸汽和氮气以气流状态送入喷动流化反应器,在与流化状态下的基材微粒接触后通过瞬时的传热传质过程,在一定条件下发生化学反应,产物气相沉积包覆于基材表面,得到云母珠光颜料,其中反应气流量: $0.5 - 20\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,反应温度: $200 - 600^\circ\text{C}$, O_2 流量: $0.5 - 5\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,反应时间: $5 - 30\text{min}$ 。本工艺以金属气相沉积和微粒的流态化工艺代替传统的液相包覆工艺,能够得到具有更高的遮盖性能和着色性的两覆层甚至多覆层云母珠光颜料。



1、制备云母珠光颜料的新工艺，其特征在于以羰基金属或其它金属有机化合物为反应物原料，以超细云母粉为基材，先对基材进行活化处理，然后将压缩空气、反应物原料蒸汽和氮气以气流状态送入喷动流化反应器，在与流化状态下的基材微粒接触后通过瞬时的传热传质过程，在一定条件下发生化学反应，产物气相沉积包覆于基材表面，得到云母珠光颜料，其中反应气流量： $0.5 - 20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，反应温度： $200 - 600^\circ\text{C}$ ， O_2 流量： $0.5 - 5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，反应时间： $5 - 30 \text{ min}$ 。

2、根据权利要求1所述的制备云母珠光颜料的新工艺，其特征在于其它金属有机化合物为二乙基锌 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ 、三甲基镓 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 、有机锆酸酯、有机钛酸酯 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 或四烃氧基硅烷 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 。

3、根据权利要求1或2所述的制备云母珠光颜料的新工艺，其特征在于作为基材的云母粉选择微米级 $10-150 \mu\text{m}$ 片状云母粉，基材表面所包覆的是纳米级 $30-150\text{nm}$ 金属氧化物粒子。

制备云母珠光颜料的新工艺

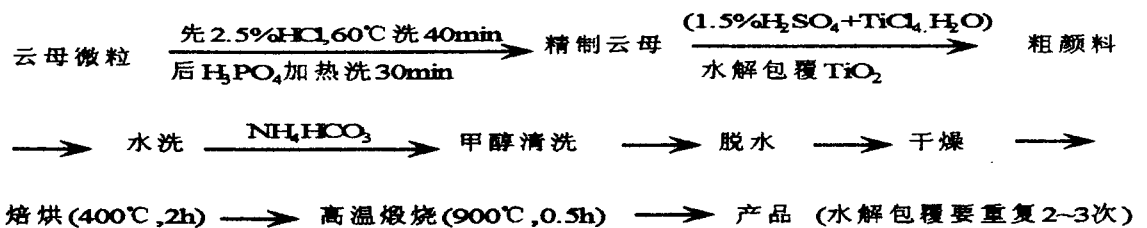
技术领域

本发明属于珠光颜料技术领域，具体涉及一种制备云母珠光颜料的新工艺。

背景技术

珠光颜料是指具有珍珠光泽或金属光泽的颜料。天然珍珠粉是从鱼鳞中提取的鸟嘌呤晶体，原始的珠光颜料是以铅、铋为主人工合成的，如碱式碳酸铅、氢氧化铋、亚磷酸铅等。这些珠光颜料资源丰富、价格便宜，但色相有限，耐光耐候性差。特别因含有重金属而大大限制了其使用范围。传统金属光泽颜料为铝银粉和铜金粉，它们的金属光泽强，但耐候性、耐化学稳定性差，并消耗大量的有色金属源。

自 Linton(1969) 公开第一篇制备云母钛珠光颜料的专利以来 [DU PONT(US), Aluminum-silica-aluminum flake pigments [P]. US: 3 438 796, 1969-04-15] 各发达国家大力投入研究，发展迅速，直至 80 年代末与云母珠光颜料制备方法与应用相关的专利和论文发表仍处于高峰时期。珠光颜料以其优良的耐候性、无毒性、化学稳定性和丰富的色彩倍受人们青睐，广泛应用于高档汽车、涂料业、塑料、陶瓷、油墨、印刷、化妆品、搪瓷、企材等行业。我国对该项技术的研究和发展较晚。但近十年来云母钛珠光颜料的生产和发展很快，无论是品种、色彩、珠光强度、颜色纯度，还是使用性能方面都得到了极大提高。该产品目前主要采用 TiO_2 液相包覆法，是将预处理的云母微粒在水悬浮液中经搅拌充分分散，在可水解盐（如 $TiOSO_4$, $TiCl_4$ ）或一些能形成氢氧化物的盐（如 $Fe(SO)_4$ ）存在下，加入一定试剂（强酸或强碱，让其形成 TiO_2 或 $Fe(OH)_3$ ）微粒沉积于云母表面，经过滤、洗涤、烘干、煅烧等工艺而制得。基本流程如下



液相包膜方法自国外 70 年代问世至今，工艺已经成熟。虽在个别条件上（如云母活化处理、温度、助剂等）有所调整，还发展了还原法、无机着色法、有机着色法等后处理技术，但主要工艺未有大的变动。从产品流程可以看出，此

技术存在着工艺复杂、能耗大、污水排放量大等缺点。这一传统工艺所生产的云母钛珠光颜料主要是单包覆层色膜，在遮盖性能和着色性能方面均有一定的局限性。

发明内容

为适应人们对色彩和性能的追求，本发明的目的在于克服现有技术存在的不足，发明一种以金属气相沉积和微粒的流态化工艺代替传统的液相包覆工艺，得到具有更高的遮盖性能和着色性的两覆层甚至多覆层云母珠光颜料的新工艺。

本工艺是由包覆基材的形态、化工原料性质以及化学反应的形式来决定的。本发明是以羰基金属和其它金属有机化合物为主要原料，采用 MOCVD 方法在微米级 ($10^{-1} 150 \mu\text{m}$) 片状云母粉表面包覆纳米级 ($30^{-1} 150\text{nm}$) 金属氧化物粒子而获得不同色彩的珠光颜料的新工艺。其工艺流程为：

压缩空气+反应物蒸汽+氮气

云母 \longrightarrow 活化 $\xrightarrow{\text{-----}}$ 气相沉积包覆 \longrightarrow 产品
250 — 300°C

即，先对基材进行活化处理，然后将压缩空气、反应物蒸汽和氮气以气流状态送入喷动流化反应器，在与流化状态下的基材微粒接触后通过瞬时的传热传质过程，在一定条件下发生化学反应，产物气相沉积包覆于基材表面，得到云母珠光颜料。

其中反应气流量： $0.5 - 20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，反应温度： $200 - 600^\circ\text{C}$ ， O_2 流量： $0.5 - 5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，反应时间： $5 - 30 \text{ min}$ 。

其它金属有机化合物可选用二乙基锌 ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$)、三甲基镓 ($\text{CH}_3)_3\text{Ga}$)、有机锆酸酯、有机钛酸酯 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 或四烃氧基硅烷 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 。

本发明的最关键的是在云母珠光颜料的制取中首次采用了金属有机气相沉积技术和微粒的流态化两项新技术。金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 技术起源于七十年代，目前已发展成功为一种重要的材料合成与制备手段，并得到广泛应用。该技术不仅用于特殊复合材料、块体材料、单晶体材料的制备，用于材料表面的耐热、防腐、耐磨等处理，还应用于制备与合成各种粉体材料和各种粉体材料的气相包覆。近代固体微粒流态化技术是把固体微粒悬浮于气流中，减小 (或消除) 颗粒之间的摩擦，达到固体流态化的目的。在此状态下，反应气能充分与颗粒之间接触。由于沉积速率正比于传热速率，包覆层厚度与包覆时间成指数关系，只要有适当的温度、流化速率和时间就能获得表面均匀的涂层效果。

本发明在设备中选用了喷动流化反应器。通常情况下由于固体微粒流化反应的气固流化床设备有喷动流化床和密相流化床两种，气固流化床最基本的特征是颗粒聚集的乳化相与气体聚集的气泡相共存，它的复杂就在于它的不均匀性和多态性，对于超细微粒的流化难度更大，单一采用上述一种都难以达到满意的效果。我们采用了喷动流化反应器。这一设备是集喷动和流化床特点于一体的新型流态化技术，它解决了传统流化床内分层和节涌的问题，促进了流体和颗粒之间的传热传质；还能有效防止单一喷动床常出现的环隙区底部死区和某些易粘颗粒在环隙区的团聚，使温度分布更加均匀的同时也强化了床层与界面间的传热。据此，我们设计加工了用于制备珠光颜料的公斤级喷动流化反应器。实验证明，效果良好。

采用上述反应器有下述特点：

A 由于固体微粒在悬浮状态下与流体接触，气—固相界面积大，有利于非均相反应的进行，提高了反应效率；

B 由于固体微粒在床内混合激烈，使之在全床内的温度和浓度均匀一致，传热系数高，全床热容量大，热稳定性高，有利于放热反应的等温操作；

C 流体与微粒之间传热、传质速度也较其他方式高；

D 由于气—固体系中空隙率的变化，可以引起颗粒力系数的大幅度变化，以致在很宽的范围内均能形成较浓密的床层，所以流态化技术的操作弹性范围宽，单位设备生产能力大，设备结构简单，造价低，符合现代化大生产的需要。当然，由于多相流系统规律复杂；因此，工艺控制和过程技术难度大。

综上所述，该工艺最大特点是：生产中避免了高温、高压，简化了工艺流程，产品质量稳定。大大降低能耗且无污染，因此可以降低成本。从珠光颜料向多包覆层方向发展来看，由于液相包覆技术中各种不可控因素较多，开发研究的难度大，工艺复杂不易产业化；但气相沉积技术则能很好地克服这些缺点，为多包覆提供可能的技术条件。随着我国人们生活水平的提高，高档用途的珠光颜料寻求日益扩大，生产多覆层、多彩色系列的珠光颜料是我们在颜料化工领域提高竞争力的关键所在。

下面我们分析一下本工艺所得到的产品形成珠光效果的原理：云母珠光颜料是在微米级（ $10\text{--}150\ \mu\text{m}$ ）片状云母粉表面包覆纳米级（ $30\text{--}150\ \text{nm}$ ）透明的、其折射指数比基材云母高得多的金属氧化物。见图 6、图 7，不同的颜色是由于包覆不同类型氧化物以及包覆层厚度不同的结果。产生珠光颜料的原理是光的薄膜干涉。其原理如图 3：，由于颜料粒子的层状结构及透性，当光线在折光指数不同的透明性界而发生光的折射和反射，以及部分吸收、穿透作用时，平行的

各种反射光之间必然发生光的干涉现象而产生色彩。对于观察者而言，视线处于光线的反射角时，能看到最强的干涉色，而偏离反射角时却只能看到珠白色或其他颜色，这种随观察者角度不同而看到不同干涉色的现象称为“视角闪色效应”。

多晶膜是由无数个紧挨着的小微粒组成，形态近于球体，粒径 $30\sim 40\text{nm}$ 发生亮的绕射而呈透明体。当入射光照射到云母珠光颜料的表面时，即产生多重反射与投射，呈现类似丝绸那样的柔和色彩。这种光学特性被称为“珠光效应”，即是云母珠光颜料的基础。在相同的包覆率情况下金属氧化物粒子越小，排列越致密，产生的光学界面就越多。在光照下发生更多的折射、散射、投射、漫射，形成优良的珠光效果。

附图说明

图 1 是本工艺实现的设备流程图；

图 2 是本工艺中采用的喷动流化器的结构示意图；

图 3 是光的薄膜干涉原理图；

图 4-1 和图 4-2 分别是 300°C 、 500°C 下制备的珠光颜料的 x-ray 衍射图；

图 5-1 和图 5-2 是不同氧量（贫氧、富氧）下制备的珠光颜料的 x-ray 衍射图；

图 6 是超细云母粉表面形态 SEN 图

图 7 是云母粉表面包覆金属氧化物的表面形态 EPMA 图。

具体实施方式

实施例：SN 云母珠光颜料的制备

以羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 或 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 为反应物原料，微米级 ($10\sim 150\mu\text{m}$) 片状云母粉为基材。结合图 1，首先将基材放入喷动流化反应器 7 中，开动空气压缩机 4，使粉料流化。开启加热器，待温度被加热达到要求时，先将云母粉料活化处理，然后以氮气钢瓶 1 中的氮气为载体将反应原料蒸发器 2 中的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 或 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 蒸气送入喷动流化反应器 7 内，同时通入氧气。调节流量，反应气与流化状态下的基材微粒接触后通过瞬时的传热传质过程，在一定条件下发生化学反应，产物气相沉积包覆于基材表面，得到云母珠光颜料。喷动流化反应器 7 中反应产生的尾气经过尾气分解炉 9 和尾气燃烧器 12，以 CO_2 排空。图中的 5、6 是管道上设置的流量调节阀，10、11 是流量计，13 是水汽化器。

参见图 2，喷动流化反应器 7 的结构包括以下三部分：

1、主体部分：包括含喷动气进口 7-14、喷嘴 7-3、底部倒锥体 7-6 及导向管 7-4 在内的锥柱形喷动床，含流化气进口 7-13 和圆柱筒体 7-2 在内的环形流

化区以及加热器 7-1 三部分组成。

2、辅助部分：包括进料器 7-5、出料导流管 7-15、储料仓 7-9 和含气体溢流口 7-8 在内的微粒沉降室 7-16 四部分组成。

3、控制接口：包括测温口 7-7 在内的工艺控制接口。

它们的具体结构是：

锥柱形喷动床的主体是一个倒锥体 7-6，其底部连接具有反应气进口 7-12 的外管 7-10 和具有喷动气进口 7-14 和喷嘴 7-3 的内管 7-11，其上端连接有伸入环形流化区内的导向管 7-4。导向管 7-4 与圆柱筒体 7-2 内径比为 0.15—0.45。

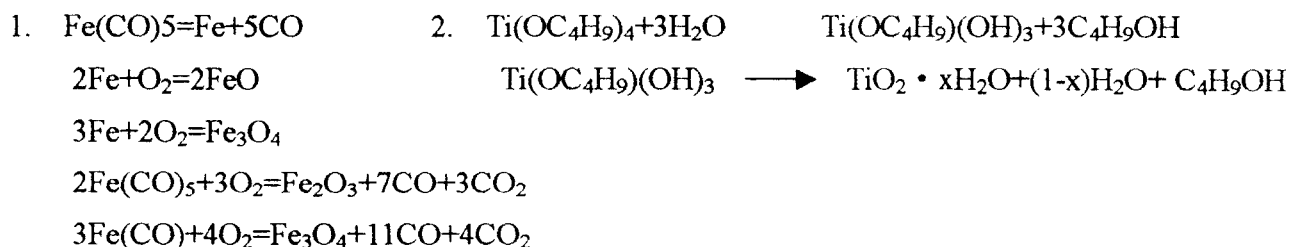
环形流化区为一圆柱筒体 7-2，与锥柱形喷动床的倒锥体 7-6 相连，筒体外接有进料器 7-5，通过出料导流管 7-15 连接储料仓 7-9。流化气进口 7-13 设于圆柱筒体 7-2 的下部。圆柱筒体 7-2 外设置有一个带状加热器 7-1。

环形流化区之上连接微粒沉降室 7-16，微粒沉降室 7-16 上部设有气体溢流口 7-8。环形流化区设有测温口 7-7。

以下是按上述工艺过程制备的 4 种不同颜色的产品的实例：

实例	产品颜色	云母粉规格	反应气	工艺条件			
				O ₂ 流量	羰基铁流量	温度	时间
1	金红 1*	320目	Fe(CO) ₅ +O ₂	3.0L·min ⁻¹	9.5L·min ⁻¹	300 ℃	10min
2	棕色 5*	240目	Fe(CO) ₅ +O ₂	4.5L·min ⁻¹	9.5L·min ⁻¹	250 ℃	10min
3	金色 6*	240目	Fe(CO) ₅ +O ₂	5.5L·min ⁻¹	9.5L·min ⁻¹	600 ℃	15min
4	白色 7*	240目	Ti(OC ₂ H ₅) ₄ +H ₂ O	5.5L·min ⁻¹	9.5L·min ⁻¹	600 ℃	15min

其基本反应如下:



实验表明: 反应气中 O_2 含量和反应温度是决定颜料色泽的重要因素。在不同反应温度和氧量下制备的珠光颜料, 其色泽和表面成分、结晶形态都有较大差异。结果见表 1 和表 2, 以及图 4-1、图 4-2 和图 5-1、图 5-2。

表 1. 不同温度下制备的珠光颜料的 L^* 、 a^* 、 b^* 值; 珠光色泽及铁氧化物增率

反应温度	L^*	a^*	b^*	色泽	Fe_2O_3 增重率 (%)
250℃	50.852	18.462	25.806	棕色	1.3
300℃	59.534	22.291	15.778	红棕	1.8
500℃	60.74	23.44	25.52	金红	2.4

表 2 反应气中不同的 O_2 流量对制备珠光颜料性能比较

式样	基材规格 (目)	色泽	晶形	表面成分	颜色值			增重速率 (mg/5 min)
					L^*	a^*	b^*	
1	320	红棕	好	Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO	59.5 34	12.2 91	15.7 88	
7	320	黑棕	差	Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe , FeC , C				

上述所获得的珠光颜料经重庆市化工产品质量监督检验站检测, 各项指标均达到指标要求。(详见检验报告)

将上述珠光颜料分别在汽车涂料、塑料、建筑涂料和指甲油涂料中做应用实验, 涂料均显示有十分明显的珠光效果。(详见试验报告)

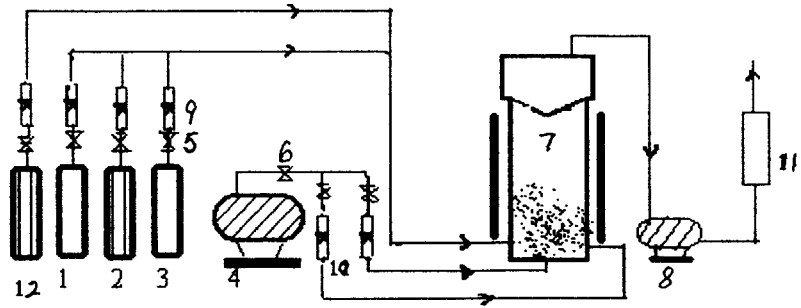


图 1

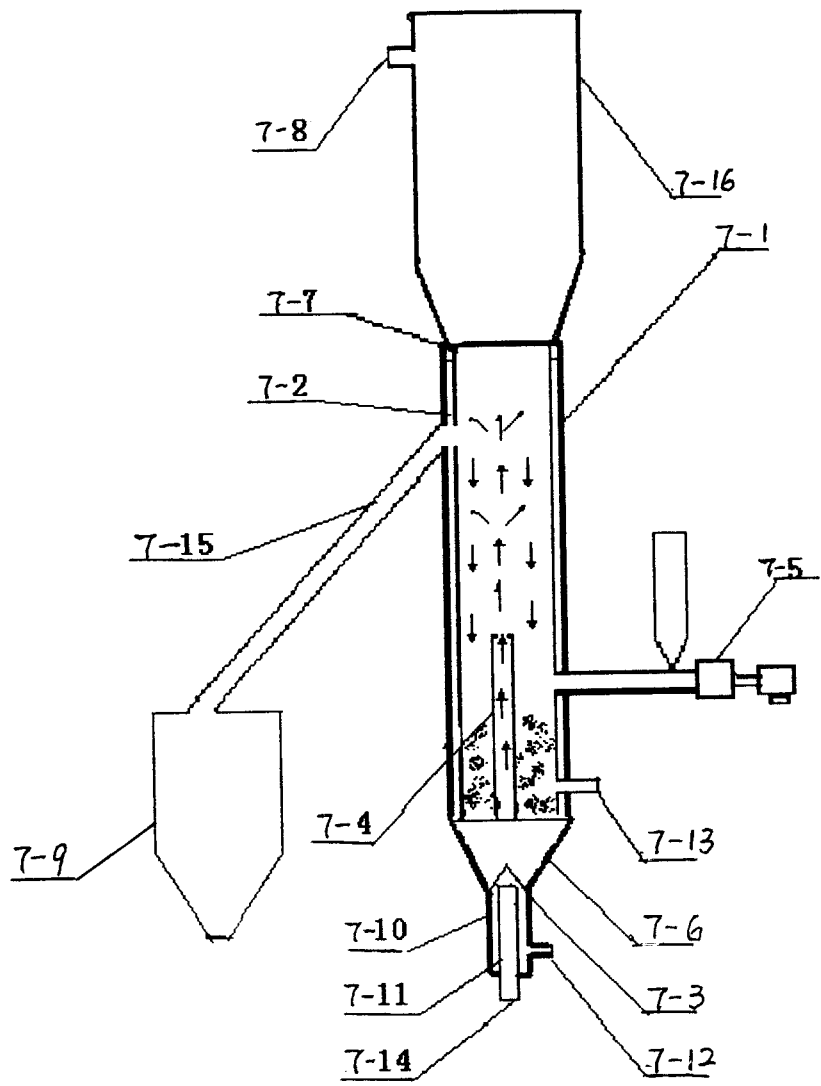


图 2

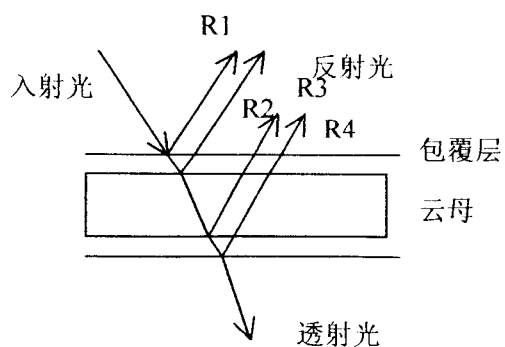
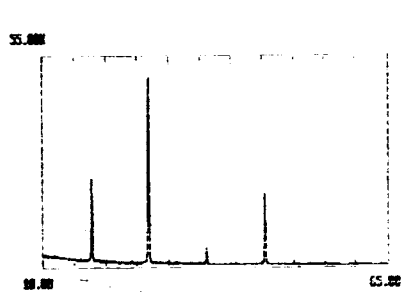
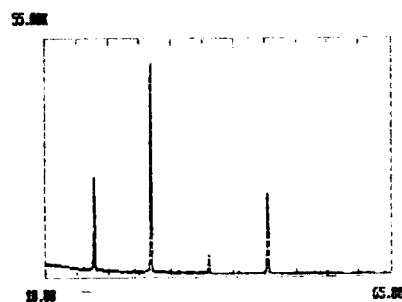


图 3



300°C

图 4-1



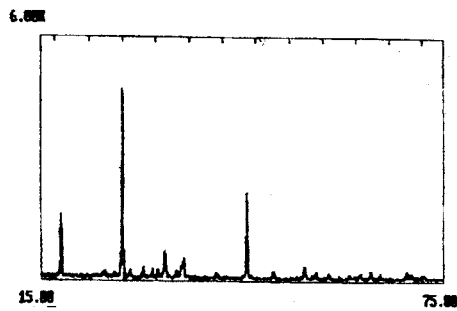
500°C

图 4-2



贫氧

图 5-1



富氧

图 5-2



图6

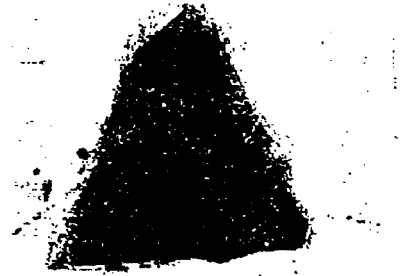


图7