

颜料与涂料之——涂料用主要无机颜料的进展概况

第一节 概述

颜料是涂料配方中的重要组成部分,它能使涂料具有遮盖、着色、保护、防腐蚀等基本功能,还能使一些专用涂料具有导电、伪装、光致发光、光致变色、热致变色等特种功能。可以说,没有现代的颜料,便没有现代的涂料。

涂料配方设计师只有正确选择颜料,才能使所设计的涂料制品具有很高的应用性能、适度的成本和满意的生态性能。一个优秀的涂料配方设计师,必然是颜料应用方面的专家。因此,涂料配方设计人员必须熟悉颜料的性能,关心颜料方面的进展。

颜料迄今没有一个确切的定义,美国出版的《Pigment Handbook》(1987年版)将颜料定义为:不被分散介质所溶解,基本上也不与这种介质发生物理和化学反应的,其粒径变化范围可从非常细的胶体粒子到比较粗大的粒子的粒状物质。

一般为方便计,将涂料用颜料分为无机颜料、有机颜料和体质颜料。金属粉末颜料一般视为无机颜料。有机-无机复合颜料由于用量还太小,一般构不成一大类。传统的体质颜料大都是无机矿物,故有时也可归类于无机颜料中。

无机颜料是涂料工业中应用量最大、应用面最广的颜料,主要用于遮盖、着色、保护、防腐蚀等,也用于产生各种特殊功能,涂料工业约消费世界无机颜料产量的50%以上,无机颜料可分为白色遮盖型颜料、着色颜料、金属颜料、防锈颜料等。

有机颜料由于价格昂贵,在涂料中的应用量相对较小,以世界范围内而论,其用量仅为无机颜料产量的20~25%。但近些年来,涂料用有机颜料的数量增长较快。究其原因,除在高装饰性涂料(特别是汽车涂料)中用部分颜色鲜艳、着色力强的有机彩色颜料与无机颜料配合应用,以提高涂膜的色度外,更重要的原因是由于环保法规和工业卫生条例的日趋强化,用有机颜料与钛白颜料和/或与金属氧化物混相颜料(特别是钛镍黄一类的金红石型混相颜料)混拼,以取代有毒的无机铬酸铅颜料和镉系颜料,已成为全球的大趋势。有机颜料在涂料中的重要性日趋明显。

涂料工业是体质颜料的一个大用户,其用量仅次于造纸工业。在涂料中,体质颜料不仅具有填充作用,还具有影响涂料的分散稳定性、流变性和涂膜的光泽、耐久性等功能。随着涂料制备过程的精细化和高档涂料产品的日趋增多,涂料工业特别看好精细体质颜料,其用量不断上升。所谓精细体质颜料,系指经微细化处理或/和化学预处理(即表面包膜处理)的深度加工的体质颜料,它能提高涂料的使用性能和涂膜的应用性能,在许多配方中可节约代用钛白和彩色颜料之类的昂贵颜料,用于后者的体质颜料有时又称颜料增量剂。

本章重点介绍发达国家的涂料工业所用主要无机颜料的进展情况。

无机颜料中最重要的是白色遮盖型颜料,在白色遮盖型颜料中,最重要的是钛白颜料,本章将较全面地介绍国外钛白在近10年内为配合涂料工业降低挥发性有机化合物(VOC)和提高涂装产品的光泽及耐久性等质量指标所取得的巨大进展。

锌钡白(立德粉)也是一种白色遮盖型颜料。20世纪70年代以来,由于立德粉的颜料性能不如钛白,发达国家的涂料工业已基本上不用它作白色遮盖型颜料。1996年,德国萨其宾公司(Sachtleben)停止它在德国的立德粉生产(转移到广州成立广州华立-萨其宾化工有限公司),标志着发达国家立德粉生产的终结。我国是世界上最大的立德粉生产国和消费国,直到80年代中后期,它在我国的涂料工业中的消费量还比钛白高,但近年来已低于钛白,这是我国涂料工业进步的一个重要的表现。但是,由于我国钡资源丰富,立德粉产量很大,且价格便宜许多,故在一些中低档涂为中适当用些立德粉是可取的。中国要达到发达国家的涂料工业那样基本上不用立德粉的水平,恐怕不是短时期的事。

由于立德粉的上述情况,多年来国外已不对它进行研究和开发。近些年来,我国虽然开发成功了诸如高力立德粉、表面处理立德粉和彩色立德粉等品种,但用量小,其实际意义并不大。鉴于这种情况,本章不介绍立德粉,只在铬酸铅颜料这一部分简单介绍一下彩色立德粉的一个品种-安全黄。

氧化锌也是一种有遮盖力的白色无机颜料,由于它在涂料中用量不大,而且很少用作白色遮盖型颜料,这里也不拟介绍。

钛白颜料很贵,用量又很大,故对涂料成本有较大的影响。国外为了降低钛白在涂料中的用量,自70年代以来,大力研究和开发钛白的节约代用,并取得了可喜的进步,本章将对这方面的成功经验予以较系统地介绍,并介绍各种钛白增量剂。

在无机彩色颜料方面,氧化铁颜料因无毒和色谱较全面在涂料工业中广泛应用,是介绍的重点。铬酸铅颜料色相好、色谱全,也在涂料工业中获得广泛应用,只是由于含有有毒的重金属,才使它们的应用受到限制。本章不仅介绍铬酸铅颜料的进展,还将介绍国外代铬黄和钼铬红颜料的进展情况。

金属氧化物混相颜料也是一种无机彩色颜料,由于无毒、耐热和耐久,它已成为代铬酸铅颜料和生产高耐热性和高耐久性涂料的重要颜料,很受人们的重视,故作较详尽地叙述。

无机彩色颜料中,古老的铁蓝和群青蓝在性能上不敌有机颜料酞菁蓝,应用范围越来越窄,特别是在涂料配方中,多年来有关这两种古老颜料的文献资料甚少,故不列入本章的内容。

效应颜料包括铝粉、不锈钢粉、铜锌粉等金属片状颜料,云母系珠光颜料,以及新开发不久的超细二氧化钛等透明氧化物颜料,由于它们与汽车涂装这样的大行业紧密地联系在一起而受到人们的重视。将重点介绍国外在这方面日新月异的进展概况。

受环保法规的制约，传统的防锈颜料在国外逐渐地失去市场，取而代之的是一些新开发的无毒、浅色新型防锈颜料，这方面的变化也是介绍的内容。

国外涂料配方设计人员十分重视体质颜料的选用，而国外发达的体质颜料制造业又为配方设计人员提供了各种各样可供选用的体质颜料。本章在钛白增量剂这一部分中，从节代钛白的角度，将介绍一些精细体质颜料，特别是微细化的体质颜料。值得指出的是，它们也可增量(节约)其它贵重彩色颜料(幅度可达 5 ~ 10%)，从而具有很大的经济意义。除增量(节约)颜料外，体质颜料还能对涂料和涂膜的许多性能产生影响。正是这一点，才要求涂料配方设计人员针对性地选用之。

第二节 颜料的应用

一、二氧化钛颜料

1. 经济概况

二氧化钛在《Colour Index》上的名称为颜料白 6，编号为 77891，美国化学文摘社登记号为 13463-67-7，我国俗称钛白粉，是一种大吨位的无机遮盖型白色颜料，也是一种关键化学品。它是涂料工业用量最大的颜料，占涂料用颜料总量的 90%以上，占涂料用白色颜料的 95%以上，在涂料原材料成本中占 10 ~ 25%。1994 年世界钛白消费量为 333.6 万吨，其中涂料工业消耗 190.0 万吨，占钛白总消费量的 56.9%，见表 11-1。世界钛白颜料生产高度集中，四大公司占有世界钛白总生产能力的 60%，八大公司占 80%，详见表 11-2。

表 11-1 1994 年世界钛白消费量及消费结构

最终用户	消费量(万吨)	消费结构(%)
涂料	190.0	56.9
塑料	58.3	17.5
纸张	42.0	12.6
其它	43.3	13.0

表 11-2 1999 年钛白生产商生产能力

公司名称	生产能力(万吨/年)	所占比例(%)
DuPont	95.0	22.1
Millennium	71.5	16.6
Huntsman	57.0	13.3
Kronos	43.0	10.0
Kerr-McGee	33.7	7.8
Kemira	30.0	7.0
ISK	20.0	4.6
Sachtleben	10.0	2.3
其它	70.4	16.3
合计	413.0	100.0

据预测，本世纪初世界钛白消费量将会再跨上一个新台阶，达到 400 万吨/年的大关，而 300 万吨/年、200 万吨/年和 100 万吨/年这三个台阶，分别是于 1989 年、1973 年和 1961 年跨上的。Artikel 公司预测，到 2004 年，世界钛白消费量能达到 460 万吨/年，从 1994 到 2004 年间，年平均递增率达 3.3%，其中我国所在的东亚地区，上述数字分别为 93 万吨/年和 5.7%，市场前景相当乐观。

2. 钛白粉的性能

尽管钛白颜料价格比较高(在国际市场上，它的售价是普通立德粉的 2.5 倍)，发达国家的涂料工业还是主要应用钛白作为白色或浅色遮盖颜料和消色颜料，几乎完全不用立德粉。这主要因为：一是钛白具有优异的颜料性能；二是二氧化钛绝对无毒；三是在世界范围内人们对白色和浅色作为一种装饰色，有着经久不衰的喜爱。

表 11-3 白色颜料的主要性能对比

颜料	密度	折射系数	消色力	遮盖力(相对值)
----	----	------	-----	----------

			Reynolds	相对值	
金红石型钛白	4.2	2.76	1650	100	100
锐钛型钛白	3.9	2.55	1270	77	78
硫化锌	4.0	2.37	660	40	39
氧化锑	5.67	2.09	280	17	15
氧化锌	5.6	2.02	200	12	14
碱式碳酸铅	6.1	2.00	150	9	12
碱式硫酸铅	6.2	1.93	120	7	10
立德粉	4.2	1.84	260	16	18

由表 11-3 可知,在白色颜料中,钛白具有最高的折射系数,故有最高的遮盖力(不透明度)和消色力等光学性能,明亮的白度,很高的光泽以及良好的分散性。从理论上讲,在遮盖力方面,金红石型钛白是普通立德粉的 5.56 倍,锐钛型钛白是普通立德粉的 4.43 倍;在消色力方面,金红石型钛白是立德粉的 6.25 倍,锐钛型钛白是普通立德粉的 5.56 倍。故单从使用效果看,1 吨钛白至少相当于 4 吨普通立德粉;从使用寿命(主要指室外抗粉化性)看,用钛白作颜料的涂层比用普通立德粉作颜料的涂层高 3 倍。

现代金红石型钛白颜料在白度、遮盖力、消色力、光泽促进性、分散性、保旋光性、保色性、抗粉化性诸方面,都达到了极高的程度,这与二氧化钛生产商近 90 年来锲而不舍的努力是分不开的。

3. 钛白颜料的发展

钛白商业生产始于 1916 年,80 多年来,从无到有,从小到大,钛白工业走过了光辉的历程,这充分表明了钛白这种产品具有强大的生命力。80 多年来可记里程碑的事件如下:

- (1) 20 年代,世界钛白工业刚刚起步,1920 年产量只有 1000 吨,且都是钛-钙复合型颜料,那时钛白工业根本无法与立德粉竞争;
- (2) 30 年代,钛白工业开始迅速发展,用硫酸法生产的锐钛型钛白开始与立德粉和铅白等颜料展开激烈竞争,并最终取得了决定性的胜利;
- (3) 40 年代,开始用硫酸法生产金红石钛白,由于具有更高遮盖力的抗失旋光性及抗粉化性,在涂料中开始部分取代锐钛型钛白;
- (4) 50 年代,氯化法钛白问世,这种方法生产的金红石型钛白颜料质地更纯、更白、更明亮,深受用户好评;
- (5) 60 年代,是世界钛白大发展的 10 年,为适应涂料基料由植物油向合成树脂转化,通过表面处理而开发了大量的品种和牌号,并且还开发了以 DuPont 的 R-960 为代表的超耐久型金红石型钛白颜料,为当时新问世的超耐久型涂料(使用期长达 20 年以上不重涂)配套服务;
- (6) 70 年代,钛白水分散体问世,可供造纸、建筑涂料应用,在节省研磨分散能耗、缩短研磨时间和减少粉尘飞扬等方面,有明显的优越性;
- (7) 80 年代,世界钛白工业实行大兼并、大改组,钛白产品进行了大调整,结果使世界钛白的主要生产商更具有迎接各种挑战,特别是环保、能源和成本方面挑战的能力,使世界钛白工业达到了新的高度;
- (8) 90 年代,为适应涂料进一步向无公害的水性、高固体分和粉末方向发展,钛白工业继续不断地提高产品的技术性能,并不断改进生产工艺,使钛白生产完全达到环保法规的要求,真正成为“绿色”工业。

钛白工业的发展是无止境的,高光泽、高分散性和高耐久性,是永恒的追求目标,使钛白产品达到更高的性价比,也是该行业的永不停止的追求。

4. 品种

钛白是应用最广的化学品之一,不同用途对其性能有着不同的要求。按最终用途,钛白可分为涂料用、塑料用、造纸用、橡胶用、印刷油墨用、化纤消光用、搪瓷用、电焊条用、电子组件用以及其它特种功能用。本章仅介绍涂料用钛白的进展。

50 年代以前,由于涂料的主要成膜物质基本上以植物油为主,所以与之相配套的钛白品种也比较少。

60 年代开始,各种石油化工产品涌进了涂料领域,产生了许多高质量的涂料产品,这对与之相配套的钛白提出了更高的要求。世界各国专家们,从白度、遮盖力、消色力、分散性、耐久性等基本性能出发,设计了各种各样的钛白品种供用户选择。

5. 钛白粉的生产

(1) 氯化法和硫酸法钛白

按不同的生产工艺,可分硫酸法钛白和氯化法钛白。由于氯化法钛白杂质含量低,粒度分布窄,白度高,颜料性能好,所以深受涂料用户的欢迎。例如,ISK 在向欧美市场推荐的涂料用牌号中,仅有一种硫酸法产品 R-930,其余皆为氯化法 CR 系列产品,详见表 11-4。

表 11-4 ISK 推荐的涂料用钛白牌号

牌号	TiO ₂ 含量(%)	表面处理	吸油量	主要性能	推荐用途
CR-50	95	Al	18	高光泽, 良好的遮盖力和消色力, 良好的分散性, 粒径均匀	装饰性涂料、有光乳胶漆、印刷油墨
CR-50-2	95	Al、有机	17	具有很高的光泽、遮盖力、消色力、分散性	装饰性涂料、有光乳胶漆、粉末涂料、印刷油墨
CR-58	93	Al	19	高光泽、良好的分散性, 黄色底色	罐听涂料
CR-58-2	93	Al、有机	18	大粒径, 优异的遮盖力	罐听涂料
CR-80	93	Al、Si	20	高耐久性, 良好的明度	外用涂料或装饰性涂料
CR-90	90	Al、Si	21	优异的保旋光性和抗粉化性	粉末涂料、印刷油墨
CR-95	90	Al、Si		优异的保旋光性和抗粉化性	汽车面漆、卷材涂料
CR-97	93	Al、Zr	19	优异的保旋光性和抗粉化性	汽车面漆、卷材涂料、粉末涂料
CR-930	93	Al	19	均匀的粒径, 极高的光泽, 遮盖力和消色力, 良好的分散性和耐久性	有光乳胶漆, 工业涂料

起初, 硫酸法产品质量确实不如氯化法, 但为了与氯化法产品竞争, 硫酸法改进了工艺, 强化了工艺控制, 质量大有提高。目前一般认为, 两法的产品质量不相上下, 尽管在某些方面(如粒度分布、杂质含量、色相等)氯化法产品的质量确实略高一筹。

由于氯化法工厂的开工率比硫酸法高, 故世界钛白市场上氯化法产品相对密度已超过硫酸法。1996 年世界氯化法生产能力约占总生产能力的 55%, 硫酸法占 45%。据说在美国市场上, 已没有硫酸法金红石型钛白的份额, 美国所剩下的几座硫酸法工厂, 均生产锐钛型钛白。可以肯定地说, 目前涂料所用的金红石型钛白已占多数, 今后会更多。

(2) 金红石型和锐钛型钛白

按晶型分, 可分为金红石型和锐钛型钛白。硫酸法可生产金红石型钛白和锐钛型钛白, 而氯化法仅能生产金红石型钛白。

金红石型二氧化钛晶体结构致密, 锐钛型晶体结构疏松; 金红石型因折射率高, 其遮盖力和消色力比锐钛型约高 20~30%; 金红石型的耐久性大于锐钛型; 在白色和色调上, 由于在可见光谱的紫外端, 金红石型比锐钛型吸收的光线多, 故金红石型往往带黄相, 不如带蓝相的锐钛型显得白。但随着制造技术的改进, 金红石型的某些品种, 在这方面与锐钛型已相差无几, 甚至没有差别。

虽然锐钛型价格便宜些, 但由于价差不大, 要达到同样的遮盖力, 锐钛型钛白粉需多用 20~30%, 成本反而提高了, 再加上其耐久性差, 故发达国家一般都不用锐钛型作涂料颜料, 甚至因耐旋光性差也不用它作内用涂料。过去利用锐钛型钛白的易粉化性, 制成自清洁型外墙涂料和路标漆, 现在也已基本不用了。只有一些对色调有特殊要求的涂料, 才少量用锐钛型钛白, 以显示清洁的带蓝相的白颜色或浅颜色。如 1960 年, 世界锐钛型钛白产量占 50%, 而目前只占 25%, 下降约一半。

(3) 大粒径和小粒径钛白

二氧化钛晶体的原级粒径都在 1 μm 以下, 属于亚微米范围。一般认为, 为了达到有效的光散射以产生最佳遮盖力和消色力, 钛白粒径应当等于或略小于被散射光波长的一半。因为人们的肉眼对黄绿光敏感, 所以涂料用钛白颜料的平均粒径应在 0.2~0.3 μm 为好。从理论上说, 当 TiO₂ 晶体粒径小于 0.19 μm 时, 便没有遮盖力了。实际上由于 TiO₂ 晶体不可避免地发生聚集, 这一阈值远小于 0.19 μm 。近年开发成功的超细 TiO₂, 其粒径为 0.01~0.05 μm , 是没有遮盖力的透明 TiO₂, 在透明涂料和随角异色汽车面漆中很有用武之地。

为了能使遮盖型钛白颜料在不同类型的涂料中发挥最好的光学性能, 现代钛白工业能生产各种粒径的钛白。一般称 0.2~0.3 μm 的为小粒径钛白, 0.4~0.5 μm 的为大粒径钛白。

ISK 将其产品粒径分为大中小三种, 小粒径的 0.21 μm 以下, 如 R-670、R-680、CR-60 以及 A-100、A-220 和 W-10 等; 中粒径的 0.22~0.26 μm , 如 R-820、R-830、R-930、CR-50、CR-90 等; 大粒径的 0.28 μm 以上, 如 R-580、CR-93 等。

小粒径金红石型钛白光泽高、白度好, 具有锐钛型钛白那种清新的色调, 呈蓝底色, 消色力高, 主要适用于低颜料体积分数的高光泽涂料, 用于在涂膜中增加入射光的散射点数目, 以提高涂膜的遮盖力, 即所谓粒子数效应。但小粒径金红石型钛白抗粉化程度差些。

中粒径金红石型钛白颜料的各项性能比较平衡, 抗粉化性能也很好, 广泛用于各种涂料中, 其中有些牌号被称为通用型钛

白。

大粒径钛白有两种，一种是平光乳胶漆用的海绵状铝硅包膜的钛白，具有很高的吸油量和吸水量，能发挥干遮盖效果，多用于超过临界颜料体积浓度(Critical Pigment Volume Concentration, CPVC)的涂料配方中，以降低钛白的用量；另一种是金属罐听用的印铁油墨和某些家用电器涂料用的钛白颜料，因为这类涂料的涂膜是一次成膜，且大都非常薄，为了达到最大遮盖力，涂料的颜料体积分数必须很高，这时如果采用小粒径钛白，由于粒子数太多，不可避免地会造成颜料粒子的群集，致使一部分粒子因接受不到入射光而起不到散射点的作用，从而导致光散射效率的下降，即发生所谓粒子群集效应，所以用大粒径钛白尤为合适。但这种大粒径金红石型钛白与乳胶漆用的具有干遮盖力的钛白不同。

(4) 抗粉化程度不同的钛白

根据抗粉化程度的不同，可将钛白分为不抗粉化型的、中等抗粉化型和高抗粉化型的，详见 ASTM D476-84。虽然抗粉化性与耐久性有些区别，但在实践中往往将两者混用。

锐钛型和未经表面处理的金红石型钛白，存在着光学活性，耐久性很差，属于不抗粉化型，基本上只能内用。而有些对耐旋光性要求严格的涂料，即使内用也不用锐钛型，因为它的耐旋光性更差些。

中等抗粉化型的钛白有些文献称为高抗粉化型，一般通用型钛白如 R-902、R-930、RCL-575、TR-92 等，都属于这种类型，它们大都适用于低 PVC 和中 PVC 磁漆和喷漆中。用于中 PVC 和高 PVC 磁漆、醇酸和平光乳胶漆建筑涂料的一些钛白，也是属于这种类型。这类钛白都经过表面处理。

高抗粉化型的又称超耐久型，具有优异的耐久性，特别适用于要求耐久和保光的汽车面漆、外用卷材涂料以及要求重涂期很长的高层临街建筑外墙涂料。主要的品种有 DuPont 的 R-960、R-960-HG、R-960 VHG，Huntsman 的 TR-63 和 TR-61，Kronos 的 2310 和 2330，ISK 的 CR-95、CR-93、CR-97、R-950 和 R-970、Millennium 的 RCL-628 和 RCL-666 等金红石型钛白，有硫酸法的，也有氯化法的。

(5) 锌稳定和铝稳定的钛白

在硫酸法钛白生产工艺中，在煅烧水合钛白之前，若加入氧化锌以稳定金红石型晶体晶格的，则称为锌稳定的钛白；若加入氧化铝以稳定晶格的，则称为铝稳定的钛白。氧化锌是一种金红石型促进剂，能使金红石晶型转化率达到 98%以上，并残留在成品钛白中，其中一部分进入 TiO_2 晶格内部，一部分存在于 TiO_2 晶体表面上，形成 ZnO 包膜层。ZnO 能提高钛白耐候性，加锌的金红石型钛白，比较适用于油性漆，因为植物油基料本身的耐候性就差，所以用氧化锌可以稳定油性基料。但现代涂料以合成树脂为主要基料，用不着用锌去稳定，不含锌的钛白也可做成有很高的抗粉化性。

据说含锌品种中的氧化锌会与涂料中的酸性基料起反应，这是所不希望的；它还会影响钛白的白度、分散性、光泽、乳胶漆的贮存稳定性等。所以，有些公司不主张加锌，氯化法钛白均不含锌。但另外一些公司还是主张加锌的，ISK 的 R-930 曾经就含有锌，但最近公布的 R-930 技术数据中便没有锌。Kemira 从 1996 年开始停止向用户供应该公司 60 年代末推向市场的、供货量很大的锌稳定的金红石型钛白粉 RR2，代之以其改进型不含锌的 XRR2。XRR2 由于不含锌，在颜色明度、消色力和底色方面都优于 RR2。

硫酸法钛白生产所用的钛铁矿，有时含有一定量的五价铌，在煅烧时铌进入 TiO_2 晶格中。因为钛有四个电子而铌有五个电子，多余的一个电子能增大 TiO_2 晶体的半导体性能，导致光的吸收，从而使钛白白度受到影响，这对金红石型钛白来说是很严重的问题。为了克服铌的不良影响，在煅烧水合二氧化钛时要加入三价铝，以补偿铌的第五个电子，使 TiO_2 成为电中性，这就是所谓的用铝稳定的钛白。这时，在 TiO_2 中形成的进入晶格中的 Al_2O_3 称为酸不溶性铝，其与表面处理时所形成的 Al_2O_3 不一样。目前铝稳定的钛白比锌稳定的钛白要多得多。

(6) 无机包膜和有机包膜的钛白

现代钛白颜料，尤其是金红石型，绝大多数都要进行表面处理，以提高分散性、遮盖力、消色力、耐久性等性能。

若按包膜物质分，可分为无机表面包膜和有机表面包膜处理的钛白。

无机包膜主要是铝、硅、钛、锆等金属的氧化物或水合氧化物，可单用一种处理剂处理，更多的是用几种处理剂进行联合处理，以产生协同效应。对于大多数小粒径钛白，为了使其具有很高的光泽，往往仅用铝处理；而高抗粉化型的钛白则多用硅、铝、钛、锆等联合处理。

与钛白颜料性能具有同等重要性的，是它在成膜物质中的分散性。为了改善分散性，国外在 20 世纪 60 年代末 70 年代初发展了有机表面处理。有机处理剂有多元醇、三乙醇胺、二异丙醇胺、酯化苯乙烯顺丁烯二酸酐共聚物、聚甲基硅氧烷等。

国外公司广泛采用有机包膜处理工艺，例如，根据早先的统计，Kronos 在 28 个具有颜料性能的钛白中，有 10 个进行了有机处理，占 36%。国外的所谓节能型钛白，就是通过有机表面处理，而大大缩短了研磨分散时间。

(7) 轻包膜和重包膜的钛白

在乳胶漆与专用钛白出现之前，钛白颜料中的 TiO_2 含量大都在 95 ~ 96%，无机包膜量大致为 3 ~ 4%，这种包膜量很少的钛白称为轻包膜钛白。现在， TiO_2 最低含量在 89%，无机处理剂量在 10%以下的钛白，也称为轻包膜的钛白。

平光乳胶漆中钛白颜料含量低，为了使涂膜具有适当的遮盖力，一定要借助于干遮盖力的帮助，于是设计出了铝硅处理量

很高的乳胶漆用钛白。这种钛白为了产生干遮盖力,要增大表面处理剂量,并使粒子表面粗糙多孔。这种颜料的 TiO₂ 含量低达 80~85%,无机包膜量在 15%以上的钛白称为重包膜钛白。

水性乳胶漆用钛白在世界用量极大,所以世界各钛白公司都大量生产这种重包膜的钛白,如 ISK 的 R-780、R-780-2, DuPont 的 R-901、R-931, Kronos 的 2043、2044, Huntsman 的 R-XL 等,以满足建筑涂料的需要。

(8) 专用型和通用型钛白

专门为某些特定用途而设计的钛白称为专用型钛白,其特点是与特定应用有关的某些性能被设计得很高,因此,在应用性能和成本上具有优势,因为它可以最大限度地挖掘出钛白这方面的性能潜力。现代专用型钛白很多,建筑乳胶漆用的大粒径、重包膜的钛白,便是一种专用型钛白。

相反,应用范围较广、性能被设计成比较平衡的钛白,称为通用型钛白。其特点是各种性能都被照顾到。因此,在一定条件下可代替专用型。其优点是具有通用,可降低用户的钛白库存;其缺点是不能最大限度地满足用户所要求的性能,用户还会浪费掉一些自己不用的性能,因此在性能上和/或成本上可能会有某种程度的不足。

多年以来,我国涂料工业所用的金红石型钛白几乎全部为通用型,只是近年来才开始少量应用专用型钛白。这是因为我国涂料生产厂家众多,每家涂料生产量都很少,但品种又很齐全,因此,只有通用型钛白才能应付这样的局面。

(9) 亲油性、亲水性和两亲性钛白

按钛白颜料在应用系统中对基料的亲合性,可分为亲油性、亲水性和两亲性钛白。未经表面处理的钛白,由于表面上含有大量亲水基团如表面羟基等,故其本质上是亲水疏油的,但为使其有足够的亲水性,以适应在水性系统中的应用,还必须进行亲水处理(表面处理),并且在应用系统中还要加入适量阴离子型分散剂,故现代可适用于水性系统的钛白品种,都有分散剂需要这一技术指标。

亲油性钛白一般都未经过表面处理。晶体状水合氧化铁包膜能改进钛白的亲油性,因为它有助于聚合物基料的吸附,并在应用系统中产生空间位阻效应。大多数有机表面处理能提高钛白的亲油性。

现代钛白颜料都是两亲性的,它们既适用于油性(溶剂型)系统,又适用于水性系统,这是由于使用水合 SiO₂(产生亲水基团)和水合 Al₂O₃(产生亲油基团)联合处理,和/或用两亲性化合物进行有机表面处理机所致。

(10) 水浆、油浆和干粉钛白

按钛白商品存在状态,可分为水浆钛白、油浆钛白和干粉钛白。目前供货量最大的仍然是干粉钛白。

为了减轻用户的研磨分散操作, DuPont 于 20 世纪 70 年代早期向市场上投放了水浆钛白产品。它分散稳定,可以泵送,适用于同一牌号用量比较大的水性浆用户,特别是造纸和水性建筑涂料生产厂家。利用水浆钛白除节省分散时间和动力消耗外,还可以减少钛白损失、消除粉尘飞扬和不用处理包装袋,用户也容易实现生产自动化。水浆中的钛白可以是锐钛型的,也可以是金红石型的。浆中含有大约 60~80%的钛白颜料,这取决于钛白颜料品种。水浆中还含有分散剂、pH 调节剂、防腐剂、杀菌剂等。水浆钛白在北美大量应用,北美各大钛白生产商都无一例外地进行大批量的生产。

油浆钛白也是一种预分散产品,用于配制小批量涂料产品。油浆钛白大部分都是非钛白生产商生产的,这与水浆钛白完全不同。

(11) 复合钛白

为了节省钛白用量,当钛白市场紧俏时,总会有一些复合钛白上市。硫酸法最初生产的钛白就是硫酸钙-二氧化钛复合颜料,一度很流行,一直使用了几十年。目前,它已从绝大多数的市场中消失。这种所谓钛-钙复合颜料在溶剂型涂料中的性能还较可以,但不适用于水性体系,因为硫酸钙晶体在水中会长大,令人无法接受,而且痕量的钙离子和硫酸根离子会使乳胶漆料絮凝。

6. 品种结构合理化

(1) 品种大为减少

自 20 世纪 60 年代以来,鉴于各种应用系统对钛白性能的要求不尽相同,为了更好地利用钛白的某一或某些性能,世界钛白生产商们生产了许多牌号的钛白,少的十几个,多的几十个。这种过度重视专用型钛白开发的势头,在 80 年代末、90 年代初得到了遏制,因为众多的牌号有着不利的一面:不利于生产商的生产管理,不利于用户的方便选用,不利于用户降低库存量和减少库存品种。

自 80 年代末以来,世界各大钛白生产商通过开发新品种、改造和淘汰一部分老产品,而使它们的品种结构趋向合理,即用较少的品种涵盖了更多的应用领域,如 DuPont 只有 6 个牌号,见表 11-5 和 11-6,这无疑会大大方便用户选用和有可能降低库存。减少品种的基本手段,是增加钛白的通用性。

表 11-5 DuPont 的涂料用钛白品种

性能	R-700	R-706	R-900	R-902	R-931	R-960
TiO ₂ 最低含量(%)	97	93	94	91	80	89

Al ₂ O ₃ 典型含量(%)	2.5	2.5	4.5	4.5	8.0	3.6
SiO ₂ 典型含量(%)	/	3.0	/	1.5	9.5	5.6
有机处理剂(以碳计, %)	0.2				0	0
颜色, 最低 CIE 明度值	98.5	99.1	98.5	98.5	98.5	98.5
密度(g/cm ³)	4.0	4.0	4.0	4.0	3.6	3.9
中位数粒径(μm)	0.27		0.31	0.32	0.77	0.35
吸油量(g/100 g)	12.5	12.3	16.0	17.0	36.0	18.0
pH 值	7.3	8.0	8.5	8.7	9.1	7.4
最低电阻(KΩ)	5.0	/	4.0	4.0	2.0	4.0
炭黑法底色	14.5	/	12.5	11.5	10.0	11.0

注： 如用户需要，可进行有机处理；
R-900 也可供应中性 pH 的，用于酸催化系统；
R-706 用有机处理，其量未公布。

表 11-6 DuPont 的涂料用钛白选用指南

涂料种类		R-900	R-700	R-902	R-706	R-960	R-931
水性建筑乳胶漆	内用有光	B	A		A		
	内用半光	B		C	A		
	内用平光	C		B	C		A
	底漆	A			C		A
	外用有光			B	A		
	外用半光			B	A		
	外用平光			B	A		
溶剂型油性建筑漆	内用有光	C	A		A		
	内用半光	B	C		A		
	内用平光			C			A
	底漆	C					A
	外用有光			B	A		
	外用半光			B	A		
	外用平光			B	A		
汽车漆	面漆			C	A	C	
	底漆/二道底漆	C		B	A	B	
	电泳底漆	A			B		
	修补漆			C	A	C	

(续)表 11-6 DuPont 的涂料用钛白选用指南

涂料种类		R-900	R-700	R-902	R-706	R-960	R-931
卷材涂料	内用		A		A		
	外用				B	A	
粉末涂料	内用(耐光)			B	A		
	内用	C	A		B		
	外用			C	A	A	
家电用漆		A	C	A	C		
集装箱用漆		A	B	C	B		
防腐漆				C	A	A	
船舶漆		C	C	B	A	A	
一般工业用漆	耐候			C	A	A	
	非耐候		A	C	A		
交通路线漆		A		A			
聚酯胶衣		A	B	B	A	B	
高固体分漆	内用		A	C	A		
	外用			C	A	A	

注：A 为最好，B 为好，C 为较好。

(2) 品种结构分析

对近年来世界各大钛白生产商公布的品种结构进行分析，可以看出，涂料用钛白的合理品种结构如下。

光泽、中等抗粉化性钛白

一种小粒径、轻包膜、高光泽的金红石型钛白牌号，主要供对抗粉化性要求不高的内用高光泽装饰涂料和高光泽工业涂料应用，如 DuPont 的 R-700 和 R-900、ISK 的 CR-50 和 CR-50-2、Kerr-McGee 的 CR-800、Kronos 的 2063 等。

鉴于水性平光乳胶漆建筑涂料市场很大，所用的钛白颜料量最多，而且这种用途的钛白又别具一格，故品种结构中应当有一个专门为这种涂料服务的钛白牌号，即平光乳胶漆专用的钛白。

超耐久型钛白

鉴于汽车涂料、卷材涂料等要求最大的耐久性，钛白品种结构中对应一个耐久性(抗粉化性)最高的牌号，如 DuPont 的 R-960、Huntsman 的 TR-63、Millennium 的 RCL-628 和 RCL-666 等。

通用型钛白

为了替补专用型品种，钛白品种结构中有一个通用型钛白品种，它们在性能上比较平衡，可在许多应用中替代专用型钛白，如 DuPont 的 R-902、Huntsman 的 TR-92、Millennium 的 RCL-535 或 RCL-575(亚太市场)、ISK 的 R-930、Kemira 新开发的 XRR2 等。现在这种通用型钛白必须既适用于水性，又适用于油性，还适用于粉末涂料，因此，它们必须经过特种表面处理，使其具有两亲性。

这样，一个公司要想既能保证其生产的钛白能涵盖整个涂料应用领域，又能保证用户选用方便和为用户减少库存，如上几个品种是必不可少的。当然，再增加几个，如 ISK 增加了印铁涂料专用的钛白品种等也是可以的。

粉末涂料用的钛白

热固性粉末涂料是当代发展最快的三大涂料之一。它既是一种工业涂料，又是一种建筑涂料，有内用型和外用型。

各国钛白生产商面对粉末涂料的日趋发展，早就在探讨所用的钛白品种。经过充分研究，认为没有必要专门为粉末涂料开发一种专用型的钛白，各种类型的钛白都可供粉末涂料配方设计人员选用。国外发达地区根本不用锐钛型钛白配制粉末涂料。粉末涂料用的金红石型钛白应当有：优异的不透明度、很高的耐候性(外用)和耐旋光性(内用，外用)、很高的消色力、高光泽、低光雾、最佳流动性、在涂层中具有良好的均匀性、适宜的胶化时间等。另外，保证底材棱角覆盖性、涂膜无针孔性等，也是对粉末涂料用钛白的要求。国外发展较快的薄膜粉末涂料和无光粉末涂料，对钛白都提出了一些特定的要求。

据 DuPont 介绍，该公司的 R-900、R-902、R-960、R-960 VHG、R-702、R-700、R-960 以及塑料用的品种 R-103 等，都可以有条件地用于粉末涂料中，另据 Kronos 推荐，2059、2160、2310 和 2330 等品牌，也是粉末涂料可供选择的钛白。为了降低成本，用明度高、相对散射力高、光泽高、耐久性更好的 2190，代替相对散射力较低、耐久性良好的 2057，则粉末涂料中的钛白用量可以减少。所减少的部分用廉价的体质颜料(如碳酸钙)代替，粉末涂料的成本可以下降 7%，而涂膜性能保持不变。

7. 新一代钛白品种的开发

(1) 开发新产品的目的

80 年代末以来，世界钛白生产商看到了环保法规的不断强化给涂料工业产品结构带来的日益明显的变化，不惜投入巨大的人力、物力和财力、进行产品更新换代，以便更好地为涂料工业向无污染产品转移服务，包括技术上、环保上、成本上的贡献。

据不完全统计，DuPont 在 80 年代末、90 年代初先后开发了 R-960 HG 和 R-960 VHG 以及 R-700 系列(R-700、R-702、R-706)；Huntsman 开发了 TR 系列，包括涂料用的 TR-92、TR-81、TR-63 等；Millennium 开发了 RCL 系列，如 RCL-535、RCL-575(亚太地区)、RCL-472、RCL-628、RCL-666 等；Kronos 开发了 2310、2330 等；Kemira 开发了 XRR2；ISK 开发了 R-950、R-970 以及一部分 CR 系列(氯化法)产品。据分析，这些新一代钛白产品可分为两大类：一类是新一代通用型；另一类是新一代超耐久性的。

(2) 新产品的特点

这些新一代钛白产品与传统的相应产品相比，具有如下的一些特点：

- 光泽度相当高，光雾值非常低，使汽车面漆等的映象清晰度(即国内俗称的鲜映性，用 DOI 表示)非常高；
- 分散性优异，这不仅大幅度降低了用户的研磨分散能耗，更重要的是保证了涂层具有优异的光泽、遮盖力和耐久性，因为这些性能指标在很大程度上取决于颜料分散程度的好坏；
- 耐久性高，不仅为汽车涂料、卷材涂料和高层临街外墙建筑涂料提供的新一代超耐久型钛白具有更优异的耐久性，而且新一代通用型钛白也比对应的传统产品有着更高的耐久性；
- 扩大了这些钛白的通用性，使它们的适用范围更广，不仅适用于油性系统，更适用于水性系统，特别是水性工业涂料系统；
- 吸油量甚低，大都在 20 g/100 g 以下，像 R-700 和 R-706，都达到了 13.0 g/100 g；

许多品牌粒径很细，底色呈蓝相。

由于这些特点，便决定了新一代钛白能将涂料工业所要求的高光泽、高耐久性、低挥发性有机化合物排放量和低成本等达到高度的统一。

(3) 新一代通用型钛白

国外多称新一代多用途型钛白，世界各大钛白公司自 80 年代末以来，都开发成功了这种应用面相当广的产品，下面重点介绍几个有代表性的牌号。

R-92

Huntsman 是世界上最先开发新一代钛白的公司，该公司 80 年代末开发的新一代通用型钛白 TR-92 得到了广泛的应用，并且性能优良，既适用于油性涂料，也适用于水性涂料，并具有优异的光泽、遮盖力和耐久性，被誉为 90 年代第一个世界标准的通用型钛白牌号。其主要性能如表 11-7。

表 11-7 TR-92 的主要性能

性能	指标	性能	指标
TiO ₂ 含量(%)	94	压实堆积密度(g/cm ³)	1.2
无机处理剂	ZrO ₂ 、P ₂ O ₅ 、Al ₂ O ₃	消色力(Reynolds)	> 1790
有机处理剂	三羟甲基丙烷	吸油量(g/100 g)	18
晶体粒径(μm)	0.23	吸水量(g/100 g)	28
105 下失重(%)	0.6	耐久性	高

TR-92 钛白是由硫酸法生产的，其制备途径除不在水合 TiO₂ 煅烧前加 Zn 外，主要是通过无机-有机联合表面处理。用 ZrO₂ 作为第一层处理剂，代替传统的通用型水合 TiO₂ 作为第一层处理剂，结果不仅促进了后来的 Al₂O₃ 等处理剂与基体钛白的附着力，而且还不损害钛白的颜色。相反，采用水合 TiO₂ 层时，活性钛离子位于基体钛白表面上，可能在包膜过程中被还原，从稳定的 4 价态还原成 3 价态，发生颜色的改变。此外，用 ZrO₂ 处理，还可降低表面活性剂(分散剂)的需要量，有利于防止水性乳胶漆在贮存过程中粘度大幅上升。其加量一般为 0.45 ~ 0.8%，典型值为 0.5 ~ 0.6%。

然后，用 2.8 ~ 3.8% 的 Al₂O₃ 处理，以改进遮盖力、耐久性、光泽以及在非水系统中的分散性；加入 0.3 ~ 0.55% 的 P₂O₅，主要为了改进耐久性、在水性系统中的分散稳定性以及耐腐蚀性；最后在气流粉碎中加入 0.12 ~ 0.28% 三羟甲基丙烷进行有机处理，进一步改进分散性和贮存稳定性，并提高光泽。

R-KB-6

这也是新一代通用型钛白，是 Kerr-McGee 用硫酸法合成的，晶格用 Al₂O₃ 稳定，表面用 ZrO₂、Al₂O₃ 和有机物处理，最终经过气流粉碎的金红石型钛白。

设计 R-KB-6 的指导思想是：鉴于传统的通用型钛白在应用上有许多局限性，而这些局限性又是来源于其性能的不全面性，所以把钛白的优异光学性能、高光泽和较高耐候性高度统一地表现在一个钛白牌号上，见表 11-8。

表 11-8 R-KB-6 主要技术数据

性能	指标	性能	指标
TiO ₂ 含量(%)	94	45 μm 筛余(%)	< 0.01
表面处理剂	ZrO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、有机物	吸油量(g/100 g)	23
密度(g/cm ³)	4.1	相对散射力	109
折射系数	2.75		

与该公司以前的通用型钛白 R-KB-2 相比，表征颜料白度的明度值很高，而表征白度的黄底色则很浅，说明其白度比 R-KB-2 高。R-KB-2 这一品牌的钛白，年长一些的中国涂料界人士并不陌生，因为它曾在 70 年代的中国钛白市场上占有相当大的份额，它的良好颜料性能曾给我国涂料界以深刻的印象。

表征钛白颜料遮盖力和消色力的光散射力，R-KB-6 为 109，而 R-KB-2 为 105，这就意味着，在同一配方中为达到同样的遮盖力和消色力，R-KB-6 比 R-KB-2 用量要少些，从而有利于提高涂料的成本-效益性能。例如，在白色装饰性涂料中，当 PVC = 10% 时，用 R-KB-6 取代 R-KB-2，可节约 5% 钛白；当 PVC = 20% 时，也可节约 2% 钛白。

R-KB-6 在高速分散机中分散，其分散性与 R-KB-2 几乎相同，都具有良好的分散性。但如采用珠磨分散，则达到同样的细度，R-KB-6 研磨时间短得多。例如：当分散于长油醇酸树脂中时，研磨 5 min，R-KB-6 细度可达 25 μm，而 R-KB-2 只能达到 40 μm；当研磨 10 min 时，上述值分别为 20 μm 和 25 μm；当研磨 15 min 时，上述值分别为 10 μm 和 16 μm。

R-KB-6 的光泽度高，光雾值低。经试验，在汽车涂料中，R-KB-6 的 25° 光泽能达到 99%，而 R-KB-2 只能达到 91%；R-KB-6 的 24° 光雾为 22%，而 R-KB-2 为 29%。在乳胶漆中，R-KB-6 的 60° 光泽可达 82%，而 R-KB-2 只能接近 75%。光泽和光雾值

是颜料质量、分散程度以及其抗絮凝程度的一个量度。

R-KB-6 用 Al_2O_3 对晶格进行稳定，再加上用 ZrO_2 和 Al_2O_3 包膜，人工加速老化试验和佛罗里达天然曝晒试验证明，在装饰性涂料和工业烧烤涂料中，R-KB-6 具有优异的抗粉化性和保旋光性。

这种新一代通用型颜料，应用范围很广，从汽车修补漆到油性和水内用和外用工业涂料、高固体分涂料、粉末涂料、油性和水性装饰涂料、内用和外用乳胶漆等。

XRR2

这是芬兰 Kemira 于 1996 年开始投放市场的，用于取代 ZnO 稳定晶格的传统 RR2 通用型钛白。它是用硫酸法生产的，不用 ZnO 稳定金红石晶格，因而不含有锌，用 Al_2O_3 和 SiO_2 以及有机物进行表面处理。XRR2 是 RR2 的改进型，两者的性能对比见表 11-9。从表中可知，在明度、消色力和色调上，XRR2 优于 RR2。由于 XRR2 带浅蓝底色，故所形成的涂料更符合现代需要。

表 11-9 XRR2 与 RR2 的性能对比

性能	XRR2	RR2	性能	XRR2	RR2
压实粉饼明度	96.7	96.5	SiO_2 含量(%)	1.2	1.2
压实粉饼色调	1.6	1.6	ZnO 含量(%)	< 0.03	0.9
灰色调消色力	26.1	26.0	有机处理	有	有
色调	-12	-11.5	密度(g/cm^3)	4.0	4.0
吸油量($g/100 g$)	20	20	堆积刻度(g/cm^3)	0.25	0.25
pH 值	7.5	7.5	晶体平均粒径(μm)	0.22	0.22
TiO_2 最低含量(%)	93.5	93.0	粒子平均粒径(μm)	0.29	0.29
Al_2O_3 含量(%)	2.2	2.2			

用 XRR2 和 RR2 配成的醇酸白漆、乳胶漆、醇酸灰漆和氨基醇酸白漆的性能结果见表 11-10 和表 11-11，可以看出 XRR2 优于 RR2。含有 XRR2 的乳胶漆，其粘度稳定性比含 RR2 的高。XRR2 经过两亲性有机处理，在水性和油性系统中都有着优异的分散性。在水性系统中，例如在固体分为 70% 时，只需加入约 0.15 ~ 0.20% 的阴离子分散剂就可以了。

表 11-10 XRR2 与 RR2 的应用性能对比

涂料所用钛白	涂膜明度, (CIE Lab)		20°光泽	饱和度系数(遮盖力)S, (120/200)(μm)
	L	b		
醇酸白漆(湿膜厚度 100 μm)				
用 XRR2	94.9	3.0	75	132
用 RR2	94.7	3.0	75	131
乳胶漆(湿膜厚度 120 μm)				
用 XRR2	94.3	-0.3	58	150
用 RR2	94.0	-0.2	55	143
醇酸灰漆(湿膜厚度 100 μm)				
用 XRR2	69.8	-5.6	/	/
用 RR2	69.8	-5.4	/	/

表 11-11 XRR2 和 RR2 在白色氨基醇酸漆中的性能对比

钛白	涂层明度	黄度指数	20°光泽
XRR2	91.6	4.5	38
RR2	91.2	4.8	38

良好耐久性高光泽型

这是北美新一代通用型钛白，简称为 MDHG 型钛白，此品种设计的指导思想是使钛白能大大提高涂膜的光泽，而对耐久性也有相当的要求。这种钛白是为配合现代高效低 VOC 含量的涂料产品的开发而设计的，因为这种涂料一向要求钛白应同时具有极低的吸油量、优异的分散性、高的光学性能和良好的耐久性。这一点是传统的通用型钛白所不具备的。它以 Millennium 的 RCL-535 为代表，其吸油量为 17 $g/100g$ ，以 Al_2O_3 和有机物进行表面处理，由氯化法生产。

对高光泽醇酸树脂磁漆配方进行检验的结果表明，MDHG 型钛白的 20°光泽和 60°光泽明显比传统的硫酸法通用型钛白和传统的有光磁漆型钛白高。这主要是由于在制造过程中对颜料粒度进行了更精确的控制，并采用更先进的无机表面处理工艺。据说这种钛白能使涂膜的鲜映性大幅度提高，涂膜的光雾值降低。不仅在油性系统是这样，在水性系统中也是这样。

当 MDHG 型钛白用于工业涂料和建筑涂料中时，涂膜的保旋光性比用相应的传统通用型钛白时高，抗粉化性也高，显示出良好的耐久性。当涂膜要求高的反射率和清新干净的底色时，这种钛白能使涂膜产生更高的明度和更好的主色，这是因为其光散射性能得到了改进。

MDHG 型钛白具有优异的分散性，部分原因是其中没有超尺寸大粒子的存在。在某些情况下，此类型钛白在消色力方面也有很大的优越性，它等于甚至超过了传统的通用型钛白。因此，在许多应用系统中，在保持颜色强度不变的情况下，可减少钛白的用量。此外，MDHG 型钛白吸油量特别低，这不仅有利于制备高钛白含量的色浆，而且特别适用于开发低 VOC 含量的涂料。高含量钛白具有改进的光学性能，并能降低涂料厂家库存而给用户带来收益，大大超过修改配方所需的费用。

MDHG 型钛白可适用于内用高光泽型涂料、外用装饰性涂料和汽车修补漆，它既可用于传统的溶剂型涂料，也可用于高固体涂料、水稀释涂料和粉末涂料。

(4) 新一代超耐久型钛白

汽车、卷材、高层临街建筑外墙以及其它一些外用工业产品，需要采用超耐久型涂料进行涂装，以提高保旋光性、保色性、抗粉化性，延长重涂期。这种涂料不仅需要超耐久的树脂基料(如氟烃树脂特别是聚偏二氯乙烯、有机硅改性聚酯树脂、有机硅改性丙烯酸树脂、聚酯树脂、乙烯基塑溶胶树脂等)，还需要超耐久型颜料为其配套。为适应这种涂料的发展，60 年代 DuPont 首先成功开发了超耐久性金红石型钛白，这是钛白工业发展史上的一个里程碑。

80 年代以来，汽车面漆的光泽度(鲜映性)要求越来越高。这样，对于汽车专用的超耐久型钛白，不仅要求具有极高的耐候性，也要求具有极高的光泽。为使这两者高度统一，国外开发了新一代超耐久型钛白。下面介绍几种典型牌号。

R-960 HG 和 R-960 VH G

这是 DuPont 用氯化法生产的，为改进 R-960 超耐久型钛白的光泽而设计的品种。其中 HG 代表高光泽，VHG 代表很高光泽。

DuPont 采用致密 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 来包覆钛白，使其具有超耐久性。多年以来，这一工艺被认为是生产超耐久型钛白的唯一工艺，所生产的 R-960 被普遍认为是超耐久型钛白的典型代表和最高标准。但在 80 年代，欧洲兴起采用 $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 的处理方法来生产超耐久型钛白的工艺。目前两种工艺都有应用，据分析，用致密 SiO_2 包膜的超耐久型钛白，虽然具有优异的超耐久性，但光泽和遮盖力有所降低。而用 $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 处理的钛白，虽然耐久性可能不如前者，但光泽好，不透明度高。

为了与后来的错处理的超耐久型钛白在光泽上进行竞争，DuPont 于 90 年代开发了 R-960 HG、R-960 VH G 这两个牌号，与 R-960 相比，进一步细化了晶体粒径以提高光泽，并采用了有机表面处理以改进分散性，而分散性对涂层光泽的发展有着决定性的影响。这两个牌号保持了 R-960 的优异耐久性，同时又具有很高的光泽，见表 11-12。

表 11-12 R-960 VH G 与 R-960 光泽对比(高固体分汽车面漆，涡轮杯式喷涂机)

钛白牌号	20°光泽	DOI	5°光雾度
R-960 VH G	83	87	1.3
R-960	70	83	2.3

这两种超耐久型钛白主要用于汽车面漆、粉末涂料、卷材涂料、高档建筑涂料、船舶维修涂料、运输涂料等。

耐久-光泽型钛白

在现代涂料配方中，耐久性和光泽度被认为是最关键的两种应用性能，因为高耐久性不仅为外用涂料所需要，而且也为内用涂料所需要。同样，高光泽钛白不仅可配制高光泽涂料，也可很容易地配制半光和平光涂料，只要简单进行消光处理即可。DuPont 于 90 年代中期推出的耐久-光泽型钛白，将这两种性能达到了高度的统一。这种钛白的牌号便是 R-706，由氯化法生产，粒径和粒子表面结构被设计成能增大分散性、耐久性和光学性能。

R-706 之所以具有高光泽，主要是因为制造过程中对粒子进行了严格的控制，使其粒度分布相当窄，且无超尺寸的大粒子存在。R-706 之所以具有高耐久性，主要归因于致密 SiO_2 包膜工艺。致密的无定形 SiO_2 在钛白粒子上形成一层连续的、很致密的、有光泽的 SiO_2 壳，它像玻璃一样，将钛白粒子包覆得很密实，无孔隙，完全能与基料隔绝，因而使应用系统更耐久。国外称这种表面处理为 SiO_2 胶囊化处理，据指出，R-706 的耐久性比 R-906 略差。

据 DuPont 指出，该公司可供外用的三种钛白中，R-902 是中等光泽和遮盖力、抗粉化性高的通用型，R-960 具有超抗粉化性及保旋光性，R-706 是高抗粉化性的保旋光性，但又是高光泽(起始光泽高)的。

在 R-706 的制造过程中，其粒子是经过解附聚处理的，这样减少了粒子与粒子间的空穴数，而这种空穴因为空气的存在而不利于颜料的分散。消除大的附聚粒子能提高光泽，降低吸油量或基料量。

R-706 上的致密 SiO_2 包膜层具有亲水的羟基基团，能使这种钛白迅速地分散于水性系统中。R-706 表面上还包覆有一层结晶状的 Al_2O_3 ，这样便能增大它在溶剂型系统中的分散性。它还采用两亲性有机化合物进行有机处理，进一步改进分散性。这意味着 R-706 具有能使涂料生产商降低产品制造能耗，增大设备生产率，从而带来经济效益。

R-706 的吸油量极低(13 g/100 g)，再加上狭窄的粒度分布、很低的基料需要量和分散剂需要量，故研磨浆的钛白含量可以很高，在 70%以上。当研磨浆中钛白含量较低时，会影响研磨效率，因为这种钛白与常规钛白相比，研磨浆粘度降低了 60%。

基料需要量和分散剂需要量低,可给涂料配方设计师们以更大的活动余地。较低的分散剂(特别是离子型分散剂)需要量,还会降低水性涂料(特别是水性工业涂料)对水的敏感性,而且还会降低涂料成本。

耐久-光泽型钛白 R-706 应用范围极广,从这一意义上说,它也是新一代通用型钛白,是耐久性高(特别保旋光性好)的通用型钛白。如果说 R-960 的典型外用场合是卷钢涂料的话,那么 R-706 的典型用途是要求起始光泽高的外用高光泽涂料,如汽车面漆、金属器等。R-960 和 R-706 的光泽和光雾对比如表 11-13 所列。

表 11-13 R-902、R-960、R-706 在汽车面漆中的光泽和光雾

汽车面漆	R-706		R-960		R-902	
	20°光泽	光雾	20°光泽	光雾	20°光泽	光雾
醇酸-三聚氰胺树脂体系	80		60		69	
聚酯-三聚氰胺树脂体系	86	0.7	82	1.0	/	
溶剂型丙烯酸树脂体系	73		51		62	
溶剂型丙烯酸树脂体系	75		62		61	

TR-63

这是 Huntsman 于 1991 年正式向市场上推出的新一代锆处理的超耐久型钛白。在这种钛白基体表面上,除 ZrO_2 外,还有水合 TiO_2 、 SiO_2 、 P_2O_5 以及有机处理剂。采用这种复合系统处理钛白,不仅可提高耐久性,还可提高光泽等光学性质,并改进分散性。TR-63 性能见表 11-14。

表 11-14 TR-63 的主要性能

性能	指标	性能	指标
TiO_2 含量(%)	92	比表面积(m^2/g)	21
无机处理剂	$TiO_2 + SiO_2 + ZrO_2 + P_2O_5$	消色力(Reynolds)	≥ 1750
有机处理剂	有	吸油量($g/100 g$)	22
晶体粒径(μm)	0.23	吸水量($g/100 g$)	26
密度(g/cm^3)	3.95	耐久性	最高
105 失重(%)	0.7	ASTM 分类	III、IV

据该公司在一次技术座谈会上表示,TR-63 具有与 DuPont 的 R-960 一样好的耐久性。该产品主要用于汽车面漆、汽车修补漆、卷材涂料、外用建筑材料、外用粉末涂料、外用工业涂料(包括高固体分和水性涂料)等方面。

有关限制 VOC 排放量的法规日益强化,使水性工业涂料的市场日益扩大。为了适应这一形势,钛白生产商必须及时推出水性工业涂料的钛白。Reck 用四种水性树脂系统(聚酯/三聚氰胺甲醛树脂、醇酸/三聚氰胺甲醛树脂、丙烯酸/异氰尿酸酯树脂和丙烯酸乳胶树脂)对可供水性工业涂料的钛白的表面硅含量、表面铝含量、表面锆含量、表面钛含量、pH、分散剂需要量、电导率、等电点等性能进行考察,结果证明用 $TiO_2-SiO_2-ZrO_2-P_2O_5-Al_2O_3$ -有机物系统包膜的 TR-63 具有更大的适应性。为了适应水性工业涂料的需要,钛白的表面除铝、钛外,还应含有硅和锆,硅不应超过 2%;钛白的 pH 值应高于 7;钛白的等电点应高于 4;其杂质含量应当最低。

R-KB-5

这是 Kerr-McGee 用硫酸法生产的一种锆处理的超耐久型钛白,开发此产品的目的主要是为了与当今市场上不断出现的氯化法高档钛白进行竞争,主要竞争手段是使该产品具有氯化法钛白的高散射力以及优异的光泽和耐候性。

这种钛白的生产工艺如下:在水合 TiO_2 进行煅烧时,加入 Al_2O_3 作为金红石晶格稳定剂。半成品用 Al_2O_3 和 ZrO_2 进行无机表面处理。在进行气流粉碎时进行有机表面处理。R-KB-5 的性能如表 11-15。

表 11-15 R-KB-5 的技术数据

性能	指标	性能	指标
TiO_2 含量(%)	93	45 μm 筛余(%)	< 0.01
附加成分	Al_2O_3 、 ZrO_2	相对散射力	104
密度(g/cm^3)	4.1	吸油量($g/100 g$)	26
折射率	2.75		

R-KB-5 主要用于汽车面漆和汽车修补漆、通用工业色漆、卷材涂料、外用粉末涂料、双包装聚氨酯色漆、水稀释性色漆、高档装饰性(建筑)涂料等。R-KB-5 具有优异的光散射力(相对散射力 104),因此,其遮盖比较高,故它能降低涂料的成本。

试验表明,这种用硫酸法生产的超耐久型钛白,其明度值比相应的氯化法产品稍低,而底色的黄度则高于相应的氯化法产品。在用于白色涂料时,这无疑是一个缺点。当与黑色或彩色颜料混拼时,这一缺点便不复存在,甚至会成为一个优点,因为能产生高纯度的灰色相,即很强的蓝底色。上述特点决定 R-KB-5 可用于各种彩色汽车面漆中,从浅灰到浅黄、中黄、深黄、

棕色、蓝色和浅绿色等，颜色可十分明亮。

用 R-KB-5 制备的涂料，其涂层光泽度很高，光雾值很低，这也间接地表明这种钛白的分散性很好。因为只有好的分散性，才能达到高的光泽和低的光雾。汽车面漆中，光泽与抗冲击性及耐划痕性同样重要。

此外，这种超耐久性钛白在与彩色颜料混拼时，批次间的颜色一致性很高。例如，在 Alkydal F 310 / Maprenal MF 650 涂料系统中，PVC = 15%，涂层经曝晒 12 个月后，色差 $\Delta E = 1.5$ ，与相应的几种氯化法钛白不相上下。

RCL-628

这是 Millennium 推出的氯化法新一代超耐久型钛白，也是用 ZrO_2 处理的，为了改进光学性能及分散性能，还采用了 Al_2O_3 处理和有机表面处理。它的吸油量仅为 19 g/100 g。据说是北美第一个采用锆处理的钛白。

Chilcott 和 Stansfield 对锆处理的超耐久型钛白在汽车面漆中的应用进行了研究，用高速静电杯式喷涂机对聚酯/三聚氰胺树脂系统溶剂型汽车面漆进行一道涂装的涂膜进行遮盖力、光泽和光雾等技术指标的研究结果表明，锆处理的超耐久型钛白，特别是 RCL-628，比用致密 SiO_2 的处理的钛白的遮盖力更高些，具有优异的光泽和很低的光雾。

如上所述，国外钛白工业经过最新一轮的大发展之后，使我国本来就十分落后的钛白工业的差距变得更大。多年以来，我国钛白工业一直上不去，值得国人深思。我国涂料工业的钛白用量近些年来增长较快，这是符合现代涂料工业选用颜料的发展潮流的。但是，与发达国家相比，我们的产品所用的钛白量依然很少，大量地采用立德粉是一个不争的事实。在所用的钛白中，锐钛型又占了相当大的份额，而金红石型基本上只用通用型的。这反映出我国涂料工业总体水平还是落后的。

据专家们指出，我国涂料工业在使用钛白方面，即钛白的应用技术，也有诸多不尽合理和先进的地方。提高钛白颜料的应用技术水平，是我国涂料工业不可忽视的一项任务。大力发展我国的钛白工业是客观上的需要。我国有丰富的钛矿资源亟待通过加工成钛白颜料变成财富，人民生活水平的不断提高也将促使我国将消费更多的钛白。

因此，摆在我国钛白工业面前的，是大力提高钛白产品质量，使品种结构合理化，尤其要大力发展我国通用型金红石型钛白，使其性能接近国外新一代通用型钛白的水平，并在此基础上发展几种必不可少的专用型金红石型钛白。其次，要改进钛白的生产工艺，加强环保工作，消除钛白工业对生态环境的破坏。

二、钛白增量剂

1. 经济概况

钛白价格较贵，它在涂料中的用量又很大，因此，其成本在单位涂料的原材料成本构成中占有很大的比例。例如在美国，高质量的建筑乳胶漆中，钛白加量可达 23.9 Kg/L，占原材料成本的 40%左右。因此，减少钛白在涂料配方中的用量，会大大降低涂料成本。

自 1973 年世界第一次石油(能源)危机发生以来，鉴于钛白颜料价格大幅上涨，迫使发达国家涂料工业不得不修改配方，积极选用钛白的高效廉价代用颜料，而颜料生产商也积极研究和开发以部分取代钛白的体质颜料。

经过几年的努力，到 70 年代末，特别是 80 年代初以来，一批能部分取代钛白的体质颜料被推向市场，供涂料配方设计人员选用。应该说，近 20 年以来，世界钛白消费结构中，涂料所消费的比例下降了约 5 个百分点(美国下降更多)，其原因之一便是涂料配方中采用钛白代用颜料使单位涂料的钛白用量有所下降，在这方面，美国特别显著。

所开发的钛白代用颜料种类甚多，粗略地加以分类，主要有微细化的天然和人工合成的无机体质颜料、有机高分子聚合物塑性颜料、有机高分子聚合物中空微球不透明颜料等。这些代用品之所以能部分取代钛白，主要因为它们能使涂膜中的钛白性能(主要是遮盖性能)得到更充分的发挥，故可用更少量的钛白便能达到它在早先配方中的功能，即等于这些代用颜料使钛白发生了“增量”。因此，能部分取代钛白的体质颜料被称为钛白增量剂。

迄今为止，钛白增量剂主要用于水性建筑乳胶漆中取代部分钛白，这是因为这种涂料应用量大，单位涂料中的钛白含量又高，有取代的潜力。在溶剂型涂料中虽也可以取代部分钛白，但应用并不太广泛。而低颜料体积浓度(Pigment Volume Concentration, PVC)、高光泽、高耐久性的高档涂料，一般并不考虑钛白的部分取代问题，但必须适当节省钛白颜料。

用钛白增量剂来部分取代涂料中的钛白时，一条必须坚持的原则是不能降低涂料的性能，如建筑涂料的磁漆不渗透性等。

2. 取代钛白基本途径

第一，利用微细化体质颜料的位阻能力，将钛白颜料粒子均匀整齐地分布于涂膜中，不发生群集效应，使更多的钛白粒子能起到入射光的散射中心作用。这时，微细化体质颜料也即钛白增量剂，其作用如同一个个隔离定位剂。因此，这样的增量剂又称定位型增量剂。显然，为了起到隔离定位的作用，钛白增量剂的粒径必须与钛白的粒径能相匹配，并且必须具有良好的分散性。

第二，在超过 CPVC 的涂膜中，由于钛白增量剂的加入，增大了空气-颜料界面，使涂膜中含有一定数量的空气泡，以产生干涉遮盖力。这就是近年来出现的空气微泡遮盖原理。白云、积雪、浪花、啤酒沫等之所以显示不透明的白色，是因为空气泡与介质之间存在折射率之差，从而发生了空气微泡遮盖。将适量空气引入涂膜中，是第二种途径的实质。

在溶剂型涂料中节约代用钛白，主要利用第一种途径，而在水性建筑乳胶漆中节约钛白，则主要利用第二种途径，但也利用第一种途径。

据认为，超 CPVC 建筑乳胶漆涂膜的总遮盖力，为三种遮盖力之和：

$$\begin{aligned} \text{总遮盖力} = & \text{钛白的真正遮盖力} + \text{钛白颜料包膜层的干遮盖力} \\ & + \text{钛白增量剂的干遮盖力} \end{aligned} \quad (\text{式 11-1})$$

从这个公式中可知，如果能增加钛白包膜层的干遮盖力和/或增加钛白增量剂的遮盖力，那么就可以在降低钛白颜料真正遮盖力的条件下，使总遮盖力保持不变，从而节省部分钛白。

为增强钛白包膜层的干遮盖力，国外普遍采用水性平光建筑乳胶漆专用的重包膜的钛白，这种品种的钛白的特点有四：一是基体 TiO_2 含量很低，只有 80 ~ 90%，因此价格比较便宜；二是包膜为多孔海绵状的，其量很大，约 10 ~ 20%，在涂膜干燥后，会含有一定的孔隙度，容纳空气泡，形成干遮盖力；三是其吸油量及吸水量均很高，以便产生干遮盖力；四是粒径较大，适用于高 PVC 的情况下使用。

为增强钛白增量剂的干遮盖力，可采用微细化无机体质颜料的方法，也可以采用塑性颜料或聚合物中空微球，借助于它们与空气泡之间的折射率之差产生干遮盖力。

目前世界上有的无机体质颜料生产商还开发了有一定真正遮盖力的钛白增量剂，显然，采用这种增量剂，取代钛白的份额会更多。

美国学者 Stieg 对涂料中钛白的节约代用进行了广泛而有深度的研究，他提出了用冲淡效率 E_d 来表征无机增量剂的空间位阻效应。某些无机增量剂的 E_d 值见表 11-16。

表 11-16 某些无机增量剂的冲淡效率 E_d

名称	商品名	吸油量(g/100 g)	粒度(< 1 μm , %)	E_d (%)
粗粒天然碳酸钙	Duramite	13	7	0
中粒天然碳酸钙	Snowflake	14	12	15
细粒天然碳酸钙	Atomite	15	18	30
细粒天然碳酸钙	Omyacarb F	19	30	31
水合瓷土	Glomax LL	60	42	74
煅瓷土	Al-Sil-Ate O	55	47	85
沉淀碳酸钙	M-60	58	55	90
热光瓷土	Opitwhite	57	27	91
微细化天然碳酸钙	Omyacarb UF	26	65	99

显然，粒径越细小，其 E_d 值越高，取代钛白的能力越大。

Stieg 提出了含有钛白增量剂的涂料中钛白的有效颜料体积分数 φ_{ep} 概念：

$$\varphi_{ep} = \text{钛白体积} / (\text{钛白体积} + \text{固体基料的体积}) \quad (\text{式 11-2})$$

Stieg 还提出了在平光乳胶漆中，用轻(中)包膜的通用型钛白(TiO_2 含量 95%)与无机高效钛白增量剂如微细化天然碳酸钙构成的颜料系统，来代替重包膜的乳胶漆专用型钛白(TiO_2 含量 80%)与粗粒天然碳酸钙构成的颜料系统的新思路，来降低涂料成本。

3. 无机增量剂

据 1990 年 3 月在美国密苏里州圣路易斯举办的涂料、造纸和塑料节代钛白研讨会指出，有节代钛白潜力的无机体质颜料很多，如：瓷土、碳酸钙、滑石粉、重晶石粉、绿泥石粉、水镁石粉、白云石粉、硅藻土、叶腊石粉、二氧化硅、白硅石粉、三水合氧化铝、海泡石粉、云母、合成铝硅酸钠、沉淀硫酸钡、火成 SiO_2 等。

为了能有效地节代钛白，无机体质颜料的粒径必须微细化，粒径通过 20 μm (625 目)和 10 μm (1250 目)，平均粒径 5 μm 和 3 μm ，绝大多数粒径为亚微米，以便能与钛白粒径相比较。生产天然微细化无机体质颜料的主要途径是采用气流粉碎技术，这类体积颜料又称为微细化体质颜料。

此外，为了使这种增量剂充分分散并能与基料(尤其是溶剂型基料)相容，有的要进行有机表面处理。经有机表面处理的体质颜料，国外有时称化学预处理体质颜料，凡化学预处理的增量剂，必定是微细化的增量剂。

无机增量剂不仅可以降低涂料成本，而且还可以改进涂料和涂膜的某些性能，如改进涂料流变性、防沉淀性、防结块性和防止霉菌生长繁殖等，增加底漆和面漆间的附着力和施工流平性，并提高涂膜的物理力学性能等。

据指出，微细化工无机体质颜料与钛白颜料之间的匹配性会随涂料系统的不同而差异很大，在一种配方中被证明节代钛白有效的无机增量剂，不一定适用于另一种涂料配方。因此，取代时必须根据具体情况进行可行性试验。

下面具体介绍几种无机增量剂在涂料中取代钛白的情况。

(1) 瓷土

瓷土又称高岭土，是天然矿物水合硅酸铝，分子式可写成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。根据加工工艺不同，可分为水合瓷土、水合片状瓷土、煨瓷土、表面处理瓷土等。

煨瓷土又可分闪急煨瓷土和徐热煨瓷土。前者是以极快的速度加热瓷土，使其颗粒的外表面脱水和熔融，而其内部水还来不及脱掉。冷却后，内部水便封闭在熔融颗粒内部，使颗粒膨胀，降低其相对密度。后者加热时间较长，温度较高，当颗粒熔融时，脱水的颗粒发生聚集，形成开放式结构的颗粒。煨瓷土是一种有遮盖力的无机体质颜料。

微细化的瓷土可在低 PVC 有光醇酸磁漆、高 PVC 平光乳胶漆、水性烘烤磁漆、高固体分工业涂料、环氧涂料、聚氨酯涂料、卷材涂料、集装箱涂料、金属家具涂料、金属货架涂料、家用电器涂料、一般工业涂料和海事工程用的层压材料的胶衣中部分取代钛白，取代量从 10%到 30%不等。

据美国安格公司(Engelhard)介绍，用该公司的超浮选级水合瓷土 ASP-170，可在 PVC 为 15%的有光醇酸磁漆中取代 10%高光泽金红石型钛白(R-900)，涂料中的颜料成本下降 10%，配方见表 11-17。

表 11-17 水合瓷土在有光醇酸磁漆中节代钛白的配方和性能(PVC = 15%)

组分或性能	组分含量(g/L)或性能指标	
	不用 ASP-170	用 ASP-170
金红石型钛白(R-900)	336.0	302.0
有机膨润土(Bentone SP-1)	2.4	2.4
水合瓷土 ASP-170	/	24.0
70%固体分豆油醇酸树脂	360.0	360.0
大豆卵磷脂(Kelcin F)	1.9	1.9
调漆		
70%固体分豆油醇酸树脂	360.0	360.0
石油溶剂油	126.0	126.0
6%钴催干剂	3.8	3.8
4%钙催干剂	5.0	5.0
18%钴催干剂	6.4	6.4
防结皮剂(Exkin 2#)	2.4	2.4
合计	1203.9	1193.9

(续)表 11-17 水合瓷土在有光醇酸磁漆中节代钛白的配方和性能(PVC = 15%)

组分或性能	组分含量(g/L)或性能指标	
	不用 ASP-170	用 ASP-170
对比率	38.1 μm 膜厚	96.8
	96.2 μm 膜厚	99.1
反射率	91.6	91.2
60°光泽(%)	88.1	88.3
白度指数	76.1	75.6
黄度指数	4.1	4.2
粘度, 25 (KU)	103	103
钛白取代率(%)	0	10

该公司指出，在 PVC 为 60%的丙烯酸平光乳胶漆中，用煨瓷土 Satintone OP 和 Satintone 5，可分别代替 27%和 30%的钛白(RCL-2)，涂料用的颜料成本，可分别下降 20.1%和 19.5%。粒径 0.4 μm 的水合瓷土 ASP-RO 在溶剂型和水性涂料中具有优异的分散性和应用性能，在高固体分工业磁漆中，它的高明度可使涂膜很白，而它的低吸油量则有助于涂膜耐久性的提高。在一种聚酯水性白色烘烤涂料中，ASP-RO 可代替 10%钛白(Titanox 2090)，涂料性能不变，成本下降 0.09 美元/L。在另一种聚酯水性白色烘烤涂料中，ASP-RO 代替 10%钛白(RCL-9)，涂料性能保持不变，成本下降 0.37 美元/加仑(1 美加仑 = 3.785 L)。

由于环保法规的强化，水性马路标线漆在欧美等发达地区被采用。目前西欧 80%的路标漆已水性化，每年因此减少 10,000 吨有机溶剂的排放量。在白色水性丙烯酸路标漆中，水合瓷土 ASP-170 和煨瓷土 Satintone W 可取代 7.4%(体积分数)钛白(R-902)，节省原材料成本 0.045 美元/L。

最近报道，Engelhard 又开发了更微细的瓷土 ASP Ultrafine，其粒径 < 0.25 μm，可用于某些乳胶漆和溶剂型磁漆中取代部分钛白和低 PVC 色漆中的彩色颜料。

80 年代中期，美国涂料工业每年需要瓷土约 30 万吨，其中煨瓷土约占 40%，有力地促进了钛白的节约代用，并改进了涂膜的许多性能。

(2) 合成铝硅酸钠

有的文献称合成硅酸铝，其分子式可以写成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4(x \text{ SiO}_2) \cdot (4 \sim 6)\text{H}_2\text{O}$ 。世界上许多著名公司都生产合成铝硅酸钠，如美国的 J.M. Huber(商标为 Zeolex 和 Hydrex)、芬兰的 Zeofinn(商标为 Zeolex 和 Dentolex)、法国的 Rhone-Poulenc(商标为 Zeolex)、英国的 Crosfield(商标为 Alusil)、德国 Degussa(商标为 Pasilex，在美国的商标为 Aluminium Silicate P-820)、德国的 Bayer(商标为 Bysical)、荷兰的 Akzo Nobel(商标为 SM 和 VP)等。J.M. Huber 作为钛白增量剂的品牌是低结构的 Zeolex-80 和 Hydrex-HP，其吸油量为 75 ~ 125 g/100 g。

这种钛白增量剂可用于乳胶漆、溶剂型建筑涂料、底漆和二道浆等，最大可节代钛白 30%，使涂料的原材料成本最大下降 0.35 美元/加仑。这也是一种有一定遮盖力的钛白增量剂，在涂料中节代钛白的主要途径是空间位隔作用。除节代钛白外，还可以改进涂料的触变性和沉降性，并可改善涂膜的一些性能。

在 PVC 为 60% 的平光乳胶漆中，德国萨(Degussa)的 P-820 可节代 RCL-2 钛白 25%，降低颜料成本 20.1%，其配方如表 11-18。

表 11-18 P-820 在平光乳胶漆中节代钛白的配方和性能(PVC = 60%)

组分或性能	组分含量(g/L)或性能指标		
	不含 P-820	含 P-820	
通用型钛白(RCL-2)	240.0	180.0	
5 μm 粗粒碳酸钙	360.0	360.0	
P-820	/	60.0	
水	300.0	300.0	
AMP-95(缓冲剂/分散剂)	2.4	2.4	
Tamol-730(分散剂)	6.0	6.0	
Colloid-681 F(消泡剂)	2.4	2.4	
Troysam-174(防腐剂)	1.8	1.8	
Texanol(卡必醇聚结剂)	10.4	10.4	
Natrosol-250HR(增稠剂)	8.4	8.4	
乙二醇(与前一组分混合)	12.0	12.0	
水	60.0	60.0	
调漆			
Colloid-681 F(消泡剂)	3.6	3.6	
60.5%固体分丙烯酸	240.0	240.0	
合计	1,247.0	1247.0	
对比率	38.1 μm 膜厚	94.0	96.4
	76.2 μm 膜厚	98.0	99.1
反射率		88.9	90.0
60°光泽		2.1	2.1
85°光泽		1.7	1.7
明度 L		63.0	65.8
a 值(绿相)		-2.0	-1.7
b 值(蓝相)		-3.8	-2.7
白度指数		81.3	82.7
黄度指数		1.2	1.3
粘度, 25 (KU)		138	139
pH 值		9.52	9.79
油墨不渗透性(%)		58.0	54.3
钛白减少量(%)		/	25

(3) 重晶石粉

用微细化的天然重晶石粉取代自干型醇酸树脂面漆中的钛白时，取代量最大到钛白:重晶石粉为 7:3，不影响其性能。

有人通过系统试验证明，重晶石粉部分取代醇酸树脂涂料中的钛白，完全不影响涂料性能。所用的醇酸树脂为中油度，含有 55% 亚麻油、甘油和苯二甲酸酐，所用的钛白为商业等级，溶剂为石油溶剂与二甲苯 1:1 的混合溶剂，催干剂为环烷酸钴和环烷酸铅，PVC 为 30%，当配方中的钛白由 30% 下降到 20%，重晶石粉由 0% 增加到 10% 时，耐候性试验前后的光泽和划痕硬度都有改进，而对于冲击强度和柔韧性等机械性能也没副作用。但是，取代量超过 10% 时，会影响涂膜性能，故不可取。表 11-19

给出了一个取代配方。

表 11-19 微细化重晶石粉在有光醇酸磁漆中节代钛白的配方(PVC = 15%)

组分或性能	组分含量(g/L)或性能指标		
	不含重晶石粉	含重晶石粉	
金红石型钛白(R-900)	336.0	302.0	
有机膨润土(Bentone SD-1)	2.4	2.4	
重晶石粉	/	36.0	
70%固体分豆油醇酸树脂	360.0	360.0	
大豆卵磷脂(Kelcin F)	1.9	1.9	
调漆			
70%固体分豆油醇酸树脂	360.0	360.0	
石油溶剂油	126.0	126.0	
6%钴催干剂	3.8	3.8	
4%钙催干剂	5.0	5.0	
18%锆催干剂	6.4	6.4	
防结皮剂(Exkin 2#)	2.4	2.4	
合计	1,203.9	1,205.9	
对比率	38.1 μm 膜厚	96.8	96.6
	76.2 μm 膜厚	99.1	99.1
反射率		91.6	91.3
60°光泽		88.1	88.1
白度指数		76.1	76.2
黄度指数		4.1	4.1
粘度, 25 (KU)		103	105
钛白取代率(%)		0	10

(4) 沉淀硫酸钡

沉淀硫酸钡是由氯化钡与硫酸钠反应而得。世界上最著名的生产商是德国 Sachtleben，它生产的沉淀硫酸钡的商标 Blanc Fixe 几乎成了硫酸钡的代名词。

该公司生产三个级别：标准级 Blanc Fixe N、稍细级 Blanc Fixe F、微细级 Blanc Fixe Micro，各等级的技术数据见表 11-20。可见，沉淀硫酸钡，特别是微细级的产品，具有优异的颜料性能。它耐酸、耐碱、不溶于水和有机溶剂，因而具有耐旋光性和耐候性，可与耐久型钛白配套使用。

表 11-20 沉淀硫酸钡技术数据(Blanc Fixe)

技术参数	N 级	F 级	Micro 级
BaSO ₄ 含量(%)	99	99	99
挥发分含量(%)	0.1	0.2	0.2
pH 值	约 9	约 9	约 9
折射率	1.64	1.64	1.64
密度(g/cm ³)	4.4	4.4	4.4
硬度(Mohs 级)	3	3	3
比表面积(m ² /g)	1	3	3
水溶性盐含量(%)	0.1	0.15	0.15
明度	96	98	98
平均粒径(μm)	4	1	0.7
45 μm 筛余(%)	0.01	0.01	0.001
吸油量(g/100 g)	13	17	13
分散性	尚可	满意	优异
光泽		满意	很好

由于粒径更微细和填充性能好，Blanc Fixe Micro 在取代钛白方面性能显著，它在各种涂料系统中不仅可取代一定数量的钛

白,见表 11-21,而且还可以提高涂料系统的 PVC,这样,其经济性是明显可见的。此外,Blanc Fixe Micro 还可改善涂膜光泽、减少涂膜发花,不影响涂膜附着力和弹性等物理力学性能。

表 11-21 微细级硫酸钡在涂料中节代钛白数据

涂料名称	基料种类	PVC, 钛白(%)	钛白节代量(%)
白色装饰性涂料	亚麻油醇酸	16.5	最大 10
白色装饰性涂料	豆油醇酸	24.1	最大 17
白色装饰性涂料	脂肪酸改性醇酸	15.8	最大 15
工业烘烤型涂料	醇酸/脲醛树脂	24/22	最大 10
高固体分工业烘烤型涂料	脂肪酸改性醇酸/三聚氰胺树脂	17.7	40
灰色汽车漆	椰子油醇酸/三聚氰胺树脂	10	最大 12
白色工业冷固化面漆	异氰酸酯固化的丙烯酸酯	16.5	最大 10
白色工业冷固化高固体分涂料	Desmophen / Desmodur	14	最大 15

(续)表 11-21 微细级硫酸钡在涂料中节代钛白数据

涂料名称	基料种类	PVC, 钛白(%)	钛白节代量(%)
彩色自干工业面漆	不饱和脂肪酸改性醇酸	10.5	最大 33
白色有光乳胶漆建筑涂料	纯丙烯酸酯分散体	18.1	最大 12

注: 系指在恒定的总 PVC 下钛白节代量;
欧洲所谓的装饰性涂料系指溶剂型建筑涂料。

(5) 天然碳酸钙

天然碳酸钙矿种很多,如方解石、白垩、石灰石、大理石等,有时白云石也算作天然碳酸钙类。天然碳酸钙是涂料中用量很大的体质颜料。

微细级天然碳酸钙主要在底漆及无光乳胶漆中部分取代钛白,取代量为 10 ~ 20%不等。世界上有名的天然碳酸钙生产商 Omya 生产的微细级产品 Omyacarb-Extra 可在内用平光乳胶漆、外用平光乳胶漆和缎光乳胶漆中取代钛白,而新一代产品 Calcigloss 则可在缎光乳胶漆、路标漆、半光粉末涂料、有光乳胶漆、有光磁漆、有光烘烤涂料以及有光粉末涂料中取代钛白。

在一种白色有光醇酸烘烤型涂料的试验配方中,用 Calcigloss GU 取代部分钛白,没有影响涂膜性能,原材料成本下降了 10%。

用 Omyacarb 系列天然碳酸钙配套系统在水性路标漆中不仅可节约 32%的钛白,而且由于 Omyacarb-Extra 的加入,干燥时间缩短了二分之一,而其它指标如昼夜能见度、对比率、附着力、耐久性等,都未受到影响,配方如表 11-22 所示。

表 11-22 天然碳酸钙在水性路标漆中节代钛白的配方

组分	含量(g/L)			性能	指标
	原配方	修改配方 I	修改配方 II		
丙烯酸树脂(40%)	223.0	223.0	217.5	PVC(%)	73.8
金红石型钛白(拜耳, RD)	148.0	100.0	100.0	体积固体分(ml/L)	340.0
Omyacarb 5	189.0	189.0	/	固体含量(%)	80.3
Omyacarb 15	377.0	377.0	276.3	颜基比	8.0: 1
Omyacarb 1T	/	/	276.3	密度(g/cm ³)	
Omyacarb Extra	/	48.0	44.5	原配方	1.86
Additol XL-270	2.0	2.0	2.0	修改配方 I	1.84
Surfynol TG	2.0	2.0	2.0	修改配方 II	1.81
Additol VXW4955	5.0	5.0	5.0		
聚结剂	1.2	1.2	1.2		
异丁醇	4.8	4.8	4.8		
水	45.0	45.0	45.0		
Additol XWO20	3.0	3.0	3.0		

注: 平均粒径 4.5 μm 的天然碳酸钙;
平均粒径 11 μm 的天然碳酸钙;
表面处理的天然碳酸钙,平均粒径 1.7 μm;
平均粒径 0.9 μm 的天然碳酸钙;

润湿/防沉剂；
 润湿/稳定剂；
 消泡剂；
 系 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯；
 用作醇溶性溶剂；
 防腐剂。

另据报道，Microfine 开发的细片状碳酸钙镁 Ultracarb U5 在平光乳胶漆中可取代 10%的钛白。

(6) 镁白粉

美国 RMc Minerals 于 80 年代末开发的镁白粉，是一种天然矿物的加工产品，这种矿是由高纯的 $Mg(OH)_2$ 和 $CaCO_3$ 组成，其典型的化学组成和性能如下：镁含量 36.55%、折射率、1.57 ~ 1.59、钙含量 63.29%、明度(最低)93、 $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 含量 0.45%、电阻率 $2,450 \Omega \cdot cm$ 、灼烧损失 38.07%、硬度 2.7、密度 $2.51 g/cm^3$ 。

据试验，它是一种钛白的有效增量剂，在钛白取代量 10 ~ 40%的条件下，可提高涂膜不透明度和附着力，增大可冲刷性和洗涤性。另外，它还是一种良好的阻燃剂。有潜力用于内用建筑漆、白色路标漆、黄色路标漆，节省钛白。

(7) 白硅石粉

白硅石粉是天然 SiO_2 在 1,500 高温下进行改性而制得的一种体质颜料，主要性能如下：

密度 $2.35 g/cm^3$ 、pH 值 8.5、白度(Y 值)93 ~ 95、相变温度 180 / 270 、折射率 1.48、硬度(Mohs 级)6.5。德国 Quarzwerke 与比利时 SCR-Sibelco 合作开发了一系列的白硅石粉，其中包括砂状的和粉状的以及数种微细化的和表面处理的。微细化的白硅石粉可以在内用和外用有机改性硅酸盐分散性涂料(乳化漆)以及有机硅树脂外墙涂料中取代钛白，取代量可达 20%，表 11-23 给出了一个配方。

表 11-23 白硅石粉在有机改性硅酸盐分散涂料中节代钛白的配方

组分或性能	组分含量(g/L)或性能指标	
	原始配方	节代配方
水	158	158
润湿/分散剂	2	2
增稠剂	1.5	1.5
杀菌剂	1.5	1.5
金红石型钛白	100	80

(续)表 11-23 白硅石粉在有机改性硅酸盐分散涂料中节代钛白的配方

组分或性能	组分含量(g/L)或性能指标	
	原始配方	节代配方
方解石粉(1 μm)	75	/
方解石粉(5 μm)	225	/
微细化白硅石粉 SF-4000	/	270
滑石粉	/	50
消泡剂	4	4
挥发油	15	15
苯乙烯-丙烯酸基料	65	65
硅酸钾	285	285
水	68	68
合计	1,000	1,000
白度	92.7	93.3
遮盖力(300 μm 膜厚)	99.3	99.3

注： 粒径范围 0 ~ 16 μm ，吸油量 27 g/100 g。

颗粒较粗的白硅石粉在各种抹墙涂料中可显著地取代钛白，在以丙烯酸为基料的普通路标漆和冷熔或热熔型路标漆中，微细化的白硅石粉广泛使用。此外，在 1 ~ 3 mm 的塑性路标漆中，粗粒级的白硅石粉可改进防滑性。粗粒级白硅石还用于与玻璃珠混合(75: 25)，在路标漆中起固着和反光作用。

(8) 其它无机增量剂

天然无铁和微细级硅灰石可在涂料中取代钛白。硅灰石碱性大，非常适用于聚酯酸乙烯乳胶漆，因为它能中和酸度，使颜料分布均匀，并且还能用于连接不适宜于酸性介质的颜料。

合成硅灰石是可取代钛白的有干遮盖力的优质填料，例如，日本利用美国 Johns-Manrille Products 生产的 Micro-Cel T-38 合成硅灰石，在聚酯酸乙烯乳胶漆中可代替 20% 的钛白，并且成本略降，配方见表 11-24。

表 11-24 合成硅灰石取代钛白的配方

组分	含量		性能	指标	
	标准配方	取代配方		标准配方	取代配方
Micro-Cel	/	40	总 PVC(%)	60	60
Celite(硅藻土)	25	25	遮盖力(对比率)	0.98	0.985
细粒碳酸钙	100	90	粘度(KU)	83	85
煅瓷土	100	100	85°平光	5	2
金红石型钛白	250	200			

微细级滑石粉在总 PVC 为 50% 的聚酯酸乙烯乳胶漆中可节代 30% 的钛白，乳胶漆成本下降，但遮盖力和白度基本下降，达到了成本-性能的平衡。挪威工业非金属矿物生产商 Norwegian Talc 在 1993 年一个展览会上展出了牌号为 Micro Talc 的各种微细级滑石粉，用于节代钛白。Alcoa Industrial Chemicals 开发的三水合氧化铝增量剂 Space Rite S-11(中位数粒径 0.25 μm)可在乳胶漆和溶剂型色漆中取代 15%(体积分数)的钛白，而且在高固体分涂料中对降低 VOC 含量很有效。

4. 有机聚合物增量剂

70 年代以来，国外利用乳液聚合技术，开发了许多用于部分取代钛白的有机高分子聚合物增量剂，其基本取代途径都是将空气泡引入涂膜中，形成干遮盖力。

(1) Sprindrift 聚合物珠

这是 Huntsman 于 70 年代中期开发的，它是由苯乙烯和饱和聚酯构成的 3 ~ 15 μm 珠状物，其内部含有钛白和一部分空气。以质量计，钛白占 43%，聚合物为 57%；以体积计，钛白为 6.5%，聚合物为 28.5%，空气为 65%。它可用于制备丙烯酸或苯乙烯-丙烯酸的平光和缎光乳胶漆，节省钛白用量。

(2) 塑性颜料

塑性颜料是 70 年代由 Millennium 开发并实现商业化生产的。1975 年，首批用这种聚合物增量剂代替部分钛白制备的乳胶漆成功地投放市场，其制备工艺取得了美国和其它 15 个国家的专利。

塑性颜料是通过乳液聚合法制备的亚微米、不成膜的聚苯乙烯聚合物粒子，是以 54.2% 固体分的乳液形式存在的，其平均粒径为 0.24 μm ，比乳胶漆专用型钛白的粒径还要细。由于这种聚合物粒微细而又呈球形，它在涂膜中的规则填充排列，形成微孔，达到空气微泡遮盖之目的，可节代钛白 30% 左右。

用这种塑性颜料与基料、钛白(RCL-6)、碳酸钙配漆，加入 Tamol-730 和 Triton X-100 进行稳定，用 Drew-913 SX 控制起泡，用 Cellosize QP4400 调节粘度(达到 85 KU)，采用醋酸丁基卡必醇酯(BCA)作聚结剂，当塑性颜料用于提高 PVC 时，乳胶漆的技术经济效果均得到显著的提高。

漆膜检验结果表明，漆膜中存在的微孔小于 1.5 μm 的累积分布率达 17%，微孔浓度随 PVC 增大而变大，而塑性颜料粒子在涂膜表面紧密填充，因此，可以在高 PVC 下达到良好的磁漆不渗透性。

用塑性颜料配制乳胶漆时，要通过试验，不能把它看作是钛白的简单添入式代用颜料。配方设计时，有两个临界颜料体积分数(ϕ_p)是必须考虑的：一个是 ϕ_{pI} 是关于遮盖力的；另一个是 ϕ_{pII} 是关于微孔的，它又称临界表面孔率(Critical Surface Porosity, CSP)。当配方的实际 ϕ_p 超过 CSP 时，漆膜孔率太大，影响磁漆不渗透性。一般在 CSP 附近进行配方，即可保证良好的遮盖力，又能产生适宜的孔率。

(3) 不透明聚合物中空微球

70 年代，美国罗门哈斯(Rhom & Haas)公司不惜投入巨资，经多年的努力，终于在 80 年代推出了新型不透明聚合物中空微球体质颜料，商品名为 Ropaque OP，1981 年推出第一代产品 OP-42，1984 年推出第二代产品 OP-62，其后又为纸张涂料和造纸推出 OP-84、OP-84 J 和 Ropaque HP-91。90 年代初，该公司又推出了气味低的和无甲醛级的 OP-62 LO。这种聚合物增量剂与塑性颜料一样，也是以乳液形式存在。

这种聚合物中空微球粒子为球形，粒子大小均一，表面光滑平整，外壳为力学强度很高的丙烯酸-乙烯聚合物。OP-42 颗粒较大，外径 0.5 ~ 0.6 μm ，内径 0.3 μm ；OP-62 粒子更细，外径 0.4 μm ，内径 0.3 μm 。微球内部充满水，涂膜在干燥过程中，球内的水不可逆地扩散而去，空气取而代之，从而形成了有微泡的涂膜。

据介绍，视配方的不同，OP-42 在每 379 L 涂料中可取代 9.1 ~ 22.7 Kg 钛白，OP-62 在每 100 L 中可取代 5.99 ~ 11.98 Kg 钛白。在所有用途中，OP-62 均可取代 OP-42。OP 系列产品的另一个优点是可降低基料用量和提高涂料的 PVC，因此有相当的经济效益。

采用 OP-62 的好处是：

- 配方的范围广泛；
- 具有外用耐久性；
- 内用涂料具有可洗涤性；
- 容易使用；
- 降低钛白和/或基料用量；
- 降低原材料成本或增加涂膜的应用性能。

据专家们认为，不透明聚合物中空微球体质颜料的开发成功，是近四十年来改变涂料工业的三大成就之一。继 Rhom & Haas 之后，世界另外一些公司都在这方面取得了进展。

(4) 钛黄粉颜料

国外将钛黄粉颜料也列为钛白的代用颜料，尽管它本身也是一种浅黄色的钛白。

钛黄粉国外称为棕黄色钛白，是盐酸浸取法生产的人造金红石经气流粉碎机微细化处理后的产品，最早是由美国 Benelite 于 70 年代开发的，商品名为 Hitox，因此国外许多文献称它为 Hitox。目前世界上生产这种颜料的主要公司是 Hitox，在美国、西班牙等地生产，年产量有几万吨。我国也有少量生产。

钛黄粉的组成和性能见表 11-25。从中可以看出，在钛白含量、晶型、折射率、吸油量等方面，与通用型金红石型钛白是一样的，因此具有金红石型钛白的一些特点，例如有优异的户外耐久性和良好的遮盖力等。显著的差异是含有化学结合的 Fe_2O_3 ，使其成棕黄色。

表 11-25 钛黄粉与钛白的组成及性能对比

组分或性能	组分含量或性能参数		
	国产钛黄粉	Hitox 钛黄粉	通用级金红石型钛白
钛白含量(%)	约 90	95	94
TiO ₂ 晶型	金红石型	金红石型	金红石型

(续)表 11-25 钛黄粉与钛白的组成及性能对比

组分或性能	组分含量或性能参数		
	国产钛黄粉	Hitox 钛黄粉	通用级金红石型钛白
Fe ₂ O ₃ 含量(%)		1.7	
Al ₂ O ₃ 含量(%)		0.52	1.8 ~ 4.5
SiO ₂ 含量(%)		1.1	0.6 ~ 2.0
颜色	浅黄色	浅黄色	白色
平均粒径(μm)	1.3	1.5	0.2 ~ 0.3
密度(g/cm ³)	4.0	4.1	4.0
吸油量(g/100 g)	18 ~ 22	18 ~ 22	14 ~ 17
湿气分含量(%)	0.5	0.5	0.7 ~ 1.5
折射率		2.73	2.73
325 目筛余(%)	0.1	0.01	0.2
赫格曼细度		6 ~ 6.5	6.5 ~ 7.0
pH 值	6 ~ 7	6.5 ~ 7	8 ~ 9

注： 粒度按 ASTM D-3360 方法测定。

钛黄粉粒径比较粗大，显然不是光散射的最佳粒径，但由于存在的 Fe_2O_3 能增强钛黄粉的红光散射，故其遮盖力与钛白颜料一样。

由于钛黄粉是粉碎产品，粒子形状不规则，表面不光滑，所以配方人员必须认真为其选择润湿剂和分散剂，以解决其分散性问题。据认为，鉴于粒子形状不规则，应当选用高效低粘度润湿剂，所选用的表面活性剂分子数量必须充足，以便能覆盖住钛黄粉的不光滑的粒子表面。分散钛黄粉的有效助剂有：氮化瓷土、磺化蓖麻油、Nuospense-657、Troysol-98C、Byk Lactimon P104S、Byk-300 和 Byk 301、AMP-95 等，AMP-95 特别适用于水性体系中钛黄粉的分散。

为了防止浮色和发花，钛黄粉必须稳定地分散在涂料体系中，为此，它的沉降速度必须与钛白颜料能相比较。但是，尽管二者的密度是一样的，但由于粒径相差悬殊，钛黄粉的沉降速度几乎是钛白颜料的 9 倍。为解决这一问题，可采用的防沉降助

剂是很多的。近年来，Hitox 公司开发了 Hitox-5 的新产品，其粒径仅为 0.5 μm，大大提高了它的分散性等应用性能。

钛黄粉作为涂料中代用钛白的颜料，具有一系列的优点：例如具有耐酸、耐碱、耐化学、耐水等性能，它的耐候性也较好，抗粉化性优异；电阻率高达 12,000 Ω·cm，比钛白颜料还高，因此具有良好的耐盐雾性和耐水性；中性的 pH 值又适用于各类涂料；粒子硬度大，使涂层具有耐磨性；粒子的不规则性又有助于改进涂层的附着力等。

美国 Hitox 钛黄粉在早期主要用于底漆和路标漆。现在，在改进了粒度分布范围和批次间的颜色一致性之后，应用范围更大了。目前它可应用于卷材涂料、高固体分涂料、粉末涂料、水分散型涂料、外用高光泽磁漆等。一些应用 Hitox 钛黄粉以代替钛白的代表性原始配方如表 11-26 至 11-29 所示。

表 11-26 中油度醇酸底漆配方及性能

组分	质量(Kg)	体积(L)	性能	指标
中油度醇酸(50%)	201.00	26.50	质量浓度(Kg/L)	1.09
石油溶剂油	31.00	4.74	细度	6.5~7 级
Nuosperse 657	3.00	0.39	粘度(KU)	70~75
SD-1 有机膨润土	3.00	0.20	固体分(%)	56.74
Hitox 钛黄粉	200.00	5.86	体积分数(%)	40.67
调漆			颜料体积分数(%)	14.4
中油度醇酸	418.00	55.00		
石油溶剂油	26.00	4.00		
R-150F	17.00	2.25		
6%钴干料	2.00	0.25		
18%锆干粉	4.50	0.47		
6%锰干粉	2.00	0.25		
ASA	1.00	0.13		
合计	908.00	100.05		

表 11-27 高光泽瓷漆配方及性能

组分	质量(Kg)	体积(L)	性能	指标
A 组分			颜基比	0.54
G-CURE 867-RX-60	459.3	50.04	NCO: OH	1: 1
Hitox 钛黄粉	196.9	5.98	涂料不挥发份(%)	60.1
二甲苯	87.6	12.18	漆料不挥发份(%)	39.1
甲异丁酮	43.0	6.47	粘度(mPa·s)	200
流动控制剂	1.8	0.22	颜料体积分数(%)	13.3
乙酸丁酯纤维素溶液	9.1	1.11	典型的 60°光泽	85~90
B 组分				
多官能度脂肪族异氰酸酯	118.1	13.27		
甲异丁酮	44.7	6.73		

表 11-28 非白色内用平光乳胶漆配方及性能

组分	质量(Kg)	体积(L)	性能	指标
水	171.00	20.50	质量浓度(Kg/L)	1.31
三磷酸钾	1.50	0.06	细度	3~4 级
Triton X-100	1.10	0.13	粘度(KU)	85~90
Tamol 731	0.80	0.09	固体分(%)	41.29
Balab 748	2.00	0.27	体积分数(%)	25.36

(续)表 11-28 非白色内用平光乳胶漆配方及性能

组分	质量(Kg)	体积(L)	性能	指标
贮罐防腐剂	0.50	0.04	PVC(%)	52.25
丙二醇	8.00	0.93		
CR-813TiO2	123.00	3.84		
Hitox 钛黄粉	31.00	0.91		
ASP-400 瓷土	105.00	4.88		
ASP-200 瓷土	55.00	2.56		

325 目云母粉	25.00	1.06
AMP-95	3.00	0.38
P-1200	1.30	0.14
水	121.00	14.50
NH ₄ OH(如需要)	1.00	0.14
水	234.00	26.87
QP-4400	6.00	0.52
Balab-748	1.80	0.24
乙烯基丙烯酸(55%)	198.00	22.00
合计	1,093.00	100.06

表 11-29 乳液型遮盖漆配方及性能

组分	质量(Kg)	体积(L)	性能	指标
水	282.00	33.87	质量浓度(Kg/L)	1.33
Colloid-681F	2.00	0.27	固体分(%)	50.06
QP-4400	4.00	0.35	体积分数(%)	33.60
三磷酸钾	1.50	0.06	细度	3 级
Tritox X-100	1.10	0.13	粘度(KU)	85 ~ 90
Colloid-111	1.00	0.11	颜色料体积分数(%)	46.03
豆油卵磷脂	4.00	0.47		
Hitox 钛黄粉	102.00	3.66		
煅棕土	8.25	0.27		
氧化铁黄	9.00	0.26		
深色氧化铁红	4.00	0.10		
ASP-400 瓷土	160.00	7.44		
超细天然碳酸钙	100.00	4.43		
Texanol C	12.00	1.50		
水	113.00	13.50		
Colloid-681F	1.50	0.20		

(续)表 11-29 乳液型遮盖漆配方及性能

组分	质量(Kg)	体积(L)
NH ₄ OH	1.50	0.20
乙烯基丙烯酸	302.00	33.50
氧化铁红调色剂	1.00	0.07
氧化铁黄调色剂	5.00	0.38
灯黑调色剂	0.50	0.05
合计	1,115.36	100.15

如果需要更高的粘度,可将 QP-4400 增加到 2.27 Kg 或 2.72 Kg,可用 QP-15000(加量 1.81 Kg)或 Hercules-250 HR(加量 1.81 Kg)代用品。

我国几年前已开发成功这种钛黄粉,并形成了一定的生产能力,而且生产潜力很大,问题是迄今还没有广泛地为涂料工业所接受。生产厂家应当与涂料厂家合作,共同找出这其中的原因,让这种颜料能在涂料工业中更多地取代钛白。

开发化工新产品能力极强的 DuPont 的技术专家们,经过 30 多年的科学研究工作,迄今仍没有找到钛白的代用品。人们普遍认为,钛白这种优异的白色颜料,从历史上看,它成功地取代了铅白和立德粉,成了几乎是独一无二的白色颜料;在可预见的将来,它决不会被取代,它具有久远的生命力。

70 年代末以来国内外兴起一股钛白取代热,其实并不是真正意义上的“取代”,而是通过高效增量剂,找回了一部分钛白所失去的性能(特别遮盖力)。60 年代的一份文献上说,由于粒子控制技术和分散工艺不够先进,白色颜料因为发生聚集而有大约 2/3 的遮盖力没有发挥出来。后来,尽管世界钛白颜料制造和应用技术水平大有提高,但它远没有能够达到理想的分散水平,因此,浪费的遮盖力仍然不少,这就给钛白增量剂的发展创造了条件上。降低涂料配方中钛白用量的根本出路是提高钛白的分散性能,使其粒子在涂膜中的分布逐步达到理想的境地-每一个粒子都能起到入射光的散射点的作用。

我们看到,越是钛白消费量高的国家,特别是建筑涂料消费量很大的国家,在开发钛白代用颜料方面越积极。这说明,只

有钛白用量大了，才有节代的现实意义。目前，我国钛白用量较低，涂料生产厂家的生产规模很小，节代钛白还不是迫在眉睫之事。但是，这并不排除在条件许可的情况下，通过修改配方，用廉价的代用颜料在配方中取代部分钛白，以达到降低涂料产品成本之目的。

三、氧化铁颜料

氧化铁颜料因无毒、不渗色、色谱范围较广、化学稳定性好、能吸收紫外线以及价格低廉等，而成为涂料工业用的仅次于钛白的第二大无机颜料。

1. 经济状况

涂料工业所说的氧化铁颜料，主要指铁红、铁黄、铁黑、铁棕、云母氧化铁等。但是，广义的氧化铁颜料还包括用作磁性记录材料的磁性氧化铁、用作动物饲料添加剂的氧化铁、医药用氧化铁、工业催化剂氧化铁等功能性氧化铁，甚至用作耐热和防锈的铁酸盐等，也被列为氧化铁颜料，尽管其中不少的品种不是做颜料用的。

世界氧化铁颜料产销数据缺乏准确而系统的统计，据估计，近年需求量接近 100 万吨/年，其中合成氧化铁占 70%，天然氧化铁占 30%，用作着色颜料的氧化铁为 60~65 万吨/年。

90 年代初，世界氧化铁颜料工业进行了大改组。过去没有生产氧化铁颜料的 Laporte Industries 通过收购意大利、美国等地的工厂，一举成为世界第二大氧化铁颜料生产商。而收购了美国最大的氧化铁生产商 Pfizer Pigment 氧化铁业务的 Harcros Chemical，则成为世界第三大生产商。这两家公司生产能力各为 6 万吨/年左右。多年来一直是世界第一大氧化铁颜料生产商的 Bayer，拥有 30 万吨/年合成氧化铁的生产能力。中国已成为世界上的氧化铁颜料生产和出口大国，1995 年生产量约 14.7 万吨，1994 年出口 7.1 万吨。

据 Bayer 预测，到 2005 年，世界各地合成氧化铁消费量平均年增长率为：北美 4%、亚洲 3.5%、西欧为 0、其余地区为 1.5~4%。可见，作为一种古老的颜料，氧化铁的消费量基本稳定。

世界涂料工业约消费氧化铁颜料的大约 30%，而建材工业则消费近 60%。

为叙述方便起见，本文将氧化铁颜料分为天然氧化铁、合成氧化铁、透明氧化铁和云母氧化铁，后者拟在防锈颜料中介绍。

2. 天然氧化铁

天然氧化铁由于价格低廉，经过深度加工的品种也可达到面漆级的质量水平，所以，在氧化铁颜料的世界市场上，仍占有相当的份额。特别是在西欧和北美，那里的市场只认性能和价格，不管来源，因此天然氧化铁颜料的消费量很大。例如在美国，1994 年消费天然氧化铁 6.3 万吨，占氧化铁颜料总消费量 13.9 万吨的 45%。

(1) 品种和分类

按颜色分，天然氧化铁可分为天然铁红、天然铁黄、天然铁棕、天然铁黑等四大类。

天然铁红俗称红土，它在《Colour Index》上的名称是颜料红 101，在国外又称赤铁矿颜料、赤铁矿红、波斯湾氧化铁红、波斯氧化铁红等。国际上代表性的产品是西班牙生产的 Fe_2O_3 含量为 85% 的明亮的赤铁矿型天然铁红，以及美国纽约州西部生产的 Fe_2O_3 含量为 56% 的赤铁矿型天然铁红。国外另一类天然铁红褐铁矿型，以意大利含 Fe_2O_3 为 72% 的产品为代表，它是用煅烧法使褐铁矿变成赤铁矿红。

天然铁黄在《Colour Index》上称为颜料黄 42(77492)，又称褐铁矿颜料，更多地称为赭石，其分类如表 11-30。在英文中，赭石和黄土之间并没有严格的界限。一般地说， Fe_2O_3 含量高、颜色较深的为黄土，而 Fe_2O_3 含量低、颜色较浅的为赭石。但是在美国，有些 Fe_2O_3 含量高、颜色较深的天然铁黄，传统上都称赭石。

表 11-30 天然氧化铁黄分类

名称	产地和含量	备注
南非赭石	南非， Fe_2O_3 含量为 54%	鲜艳的亮黄色
印度赭石	印度	鲜艳的亮黄色
法国赭石	法国， Fe_2O_3 含量为 20%	质量最高的
美国赭石	美国佐治亚州， Fe_2O_3 含量为 54%	
生黄土	意大利， Fe_2O_3 含量为 51%	中黄色到深黄色

天然铁棕在《Colour Index》上有两种：一种是颜料棕 6(77499)，又称火星棕、矿物棕；另一种是颜料棕 7(77491)，又称生黄土、煅黄土、钶耶纳土、生棕土、煅棕土、土耳其棕土等。生棕土含有褐铁矿、碳和 MnO_2 ，是一种绿相棕土，以塞浦路斯生产的 Fe_2O_3 含量为 50% 的为代表，其 MnO_2 含量为 6~16%。煅棕土是深棕色，以塞浦路斯生产的 Fe_2O_3 含量为 54% 的为代

表。文献上经常提到的、应用很广的金属棕，是煨菱铁矿或煨褐铁矿，带浅红相的棕色到带深紫红相的棕色，以美国宾夕法尼亚州、加拿大和南非的产品为代表，是档次较高的天然铁棕。

天然铁黑在《Colour Index》上的名称为颜料黑 11(77499)，又称极磁铁矿型颜料、天然磁石颜料、磁性氧化铁等，是亚铁-高铁氧化物，系将磁铁矿研磨形成的带灰相的黑色颜料，以印度、加拿大、瑞典、南非、俄国、美国产品为著名， $Fe_2O_3 > 95\%$ ，其余为 SiO_2 和 Al_2O_3 。

(2) 加工和处理

这些天然矿物经采矿、选矿、研磨、煨烧而成颜料产品。为了与合成氧化铁竞争，制造商们在天然氧化铁的粒度、色相、着色力和分散性诸方面进行了改进，产品批次间的一致性也大有提高。经过气流粉碎，使金属棕、棕土、天然铁红的粒径都通过 625 目筛，甚至通过 1250 目筛，因而具有合成氧化铁的许多优良性能，涂料生产商们利用这种微细化的天然氧化铁，可以生产光泽良好的磁漆。

某些金属棕经过处理后，可溶性盐含量下降，甚至比合成铁棕还低，非常适用于不处于腐蚀环境下的钢铁制品的涂装。为了改进性能，国外多年来一直生产天然氧化铁与合成氧化铁的混配颜料，这类颜料颜色牢固，有适当的颜色强度，以满足档次高些的涂料的需要。

(3) 性能和应用

天然氧化铁颜料具有许多良好的颜料性能，为涂料工业所利用，一些代表性的性能见表 11-31。

一般来说，天然氧化铁主要应用于中低档涂料。据研究发现，天然铁红本身对涂料的抗腐蚀性能没有太多的贡献，许多红色、黄色和棕色面漆，仍可用天然氧化铁着色。金属棕可用于钢结构保护涂料，以防止漆料被阳光、风、酸、碱所降解。有时，这种金属棕能形成封闭涂膜，可防止湿气通过涂膜进入钢铁底材上。它的可溶性盐含量颇低，有助于防止涂膜浸入水中或在湿气下产生气泡。

表 11-31 天然氧化铁的典型性能

性能	天然铁红	金属棕	赭石	黄土		棕土		磁铁矿黑
				生	煨	生	煨	
密度(g/cm ³)	4.35	4.90	2.72	3.44	3.95	3.27	3.69	5.02
吸油量(g/100 g)	13	14	32	29	28	44	56	10-15
遮盖力(m ² /Kg)	153.6	92.2	8.2	41.0	71.7	51.2	51.2	/
细度, -325 目(%)	99.5	99.9	98.0	99.0	99.8	99.8	99.8	99.9
比表面积(m ² /g)	4.7	7.1		36.2	33.1	102	87	
Fe ₂ O ₃ 含量(%)	74	98	19	60	70	50	52	
MnO ₂ 含量(%)						10	10	

注：金属棕用作汽车底漆(调入颜料)时，要控制粒度，微细化等级能产生更高的遮盖力；
表中赭石是指赭石黄；
典型的天然铁黑外观为灰黑色，莫氏硬度 6.0，折射系数 2.44。

涂料工业更喜欢采用微细化天然氧化铁，因为它可以用高速分散机分散，而不是成本更高的球磨机和砂磨机分散。

目前，国外天然氧化铁的质量水平已确保它们能适用于任何基料系统，如水溶性、高固体分和乳胶漆。对于降低涂料的 VOC 含量，天然氧化铁也有一份功劳。但是，国外近来天然氧化铁在汽车浸涂底漆中已被取代，因为它密度大，易沉底，在涂膜中分布不均匀。

由于天然氧化铁在涂料中不渗色、不褪色，再加上好看的天然色调，在国外(特别是欧美)现代涂料中很受欢迎。据说，在美国，赭石色调的浅色建筑物，80 年代比 40 年代更流行，用天然氧化铁制成的浅亮色的门窗涂料在美国几乎到处可见。

天然氧化物黑具有优异的耐旋光性，耐热性可达 150℃，不渗色，并具有一定的惰性，主要应用于金属底材底漆、乳胶漆等。为了更好地与合成氧化铁颜料争市场，国外天然氧化铁的开发重点是增加产品规格，减少重金属含量，改进质量控制手段，进一步提高产品批次间的一致性。在激烈的市场竞争中，天然氧化铁毕竟竞争不过合成氧化铁，使它的用量逐年减少，即使大力提倡应用天然氧化铁的美国，其消费量每年仍呈微弱的下降趋势。

3. 合成氧化铁

由于纯度高、粒径均匀、粒子形状规整以及色相好、应用性能优良等，合成氧化铁颜料应用比天然氧化铁更广泛，应用的档次也更高些。合成氧化铁包括铁红、铁黄、铁棕和铁黑，照理它还应包括透明氧化铁和合成云母氧化铁。国外合成氧化铁生产原料多样化，因而便有许多工艺方法。

(1) 合成铁红

合成铁红的生产方法，国外主要有绿矾煅烧法、液相沉淀法、铁黑煅烧法、铁黄煅烧法。国内基本上为铁皮法，个别工厂采用绿矾煅烧法，新开发的以绿矾为原料的氨法工艺正在进行工业试验。

绿矾煅烧法生产的铁红又称绿矾红，也称干法铁红，其粒子是球形的，色调可从浅到深，在国外市场上占有相当的份额；液相沉淀法生产的铁红又称沉淀法铁红，或称湿法铁红，其粒子是菱形结构，控制粒径便可制造各种色调的铁红，而且产品粒子软、易分散；铁黑煅烧法是将洗净的铁黑进行煅烧，使其中的 FeO 氧化成 Fe₂O₃ 而由黑变红，产品粒子为球形，色谱宽广；铁黄煅烧法是将铁黄在高温下进行脱结晶水变成铁红，其粒子形状可保持铁黄的针状结构。

合成铁红耐酸碱、纯度高、热稳定性强、与涂料配方中的其它成分兼容性好，能吸收紫外线，再加上成本低廉，在涂料中应用广泛。主要用于生产底漆、地板漆、走(门)廊漆、车库漆、停车场漆、房屋漆、装修漆、玩具漆、家具漆、乳胶漆、汽车漆等。

通常认为，在底漆应用中，铁红粒径必须微细，尤其在涂膜厚度小于 30 μm 的底漆中应用时。

(2) 合成铁黄

国外合成铁黄采用铁皮法、直接沉淀法、苯胺法等工艺生产。

铁皮法又称彭尼曼-佐夫法，生成的铁黄粒子为针状结构，此法虽古老，但迄今拜耳(Bayer)等公司仍在采用，我国生产铁黄的工艺基本上也是这种方法，多称铁皮法，又称湿法硫酸盐氧化法；直接沉淀法又称氨法和碱法，产品粒子形状为针形；苯胺法是 Bayer 和它的美国子公司 Miles 独家采用的工艺，是用铁屑还原硝基苯，在生成苯胺的同时，生成了铁黄，其粒子为针形结构。

合成铁黄在国外的涂料配方中应用也很广，其用量仅次于合成铁红，这主要是因为合成铁黄具有良好的耐久性，有令人喜爱的淡色调，能吸收紫外线，以及价格低廉。

合成铁黄可用于制造类似于用合成铁红制造的各种涂料。水溶性盐特别低的铁黄可用于配制乳胶漆；浅色合成铁黄是生产浅色漆，特别是乳白色和奶油色漆的主要着色颜料之一；而深色合成铁黄则是配制棕棕色、深棕棕色和浅橘黄色涂料的主要着色颜料之一。

由于在高于 177 °C 时合成铁黄会失去其结晶水而使颜色变红，因此不能用于某些烘烤型涂料中。

(3) 合成铁黑

国外合成铁黑制造工艺包括沉淀法、苯胺法、铁黄还原法。苯胺法为 Bayer 所采用，铁黄还原法可制造针状磁性铁黑粒子，特别适用于磁性油墨。

国内生产铁黑的工艺有直接合成法和氢氧化亚铁氧化法。近年来广西柳州跃进化工厂开发成功氨法铁黑工艺十分成功，所生产的雄鸡牌氧化铁黑系列 9391、9452、9411 颜料，色相好、着色力高，受到用户喜爱，于 1997 年被中国涂料工业协会推荐为首批新产品。

合成铁黑由于易分散、吸油量低，与炭黑相比因密度大可防止在应用系统中浮色，以及同时具有良好的耐酸性、耐碱性、防渗色性和耐旋光性，也在涂料中广泛应用。它的一个重要应用是制造各种黑色金属保护漆，特别是铁路系统的维护漆，因为在这种涂料中，铁黑能产生有韧性的无孔隙的耐候性高的弹性涂膜，又因具有碱性而产生防锈效果。

用铁黄还原法生产的合成铁黑，具有针状粒子结构，再加上铁黑所具有的磁性，可用于制造磁性油墨。

因为铁黑中的 FeO 在 177 °C 会发生氧化而变红，故其应用不应超过这一极限温度。

(4) 合成铁棕

生产合成铁棕的工业生产方法有沉淀法、控制还原法和机械混配法。

著名的 Mapico 牌合成铁棕就是用沉淀法生产的，其粒子为立方体形；以合成铁黑或合成铁棕为原料进行控制还原，可生产针状粒子结构的浅铁棕；广为采用的生产工艺是用铁红、铁黄、铁黑进行机械混配工艺，Bayer、Laporte 的意大利子公司 Silo 以及 Harcros 便采用此法，此法可生产从浅棕色到深巧克力色的各种合成铁棕。

合成铁棕因耐候性良好、耐化学品、着色力高、无毒等特点，也是涂料中常用的氧化铁颜料。但是与铁红和铁黄相比，其用量低得多。在一项统计中，美国合成铁红用量为 43%，合成铁黄为 38%，而合成铁棕与合成铁黑一起为 19%。

合成铁棕用于制造与合成铁红类似的涂料。在国外，对于地板着色剂、房屋涂料、家具漆、皮革涂饰而言，铁棕是一种理想的颜料。

国外合成铁棕近年来用量增长较快，原因之一是一些用户自己不愿配制，希望按色要求，直接向生产商求购。

4. 透明氧化铁

(1) 制法和品种

透明氧化铁的显著特点是粒径超细、没有遮盖力、呈透明或半透明状，在颜色上有红、黄、黑和棕等四种，以透铁红和透铁黄用量最大。

这种高级氧化铁颜料的生产工艺原理与一般液相沉淀法合成氧化铁基本相似，即用碱沉淀二价铁盐溶液，然后进行氧化。

工业上多采用空气氧化法、氯酸钠氧化法和羰基铁氧化法等。工艺的核心是控制粒径。

世界主要的透明氧化铁生产商是德国的 BASF 和美国的 Hilton-Davis。英国的 Blythe Colours、法国/比利时的 Cappelle 以及日本的 Sakai(堺化学)等,也生产透明氧化铁颜料,我国也少量生产这种颜料。

BASF 生产多种透铁红和透铁黄,有透明和半透明的、有普通和易分散型的、有干粉状和浆状的。

美国 Hilton-Davis 生产 Trans-Oxide 系列透明氧化铁,据 80 年代末报道,有 6 种透铁红、5 种透铁黄、1 种透铁橙,还开发了透铁黑。不同牌号的透明氧化铁其 pH 值也不同,有的呈酸性,有的呈中性,北美汽车制造厂商用的汽车面漆,喜欢用酸性 pH 的透明氧化铁颜料。这家公司生产的 Trans-Oxide Yellow 30-0544 和 30-0546 浅绿黄色的透铁黄,是专门为汽车面漆设计的。

Cappelle 公司生产的透明氧化铁商标为 Cappoxyts,有黄色的 4212 X 和 4214 X,以及红色的 4435 B 和 4437 B。

Sakai 生产的透铁红有 FRO-3 和 FRO-6,可用于汽车面漆、木材着色剂等用途。

(2) 性能和应用

透明氧化铁透明度高,显色性鲜艳,有较强的吸收紫外线的的能力,耐热性和耐候性较高,尽管其价格比普通氧化铁贵 5~10 倍,但与对应的有机颜料来说还算便宜许多,因此在涂料工业中还是有吸引力的,主要用途是用于木材着色、汽车面漆、罐头内壁涂料等场合。

在木材着色方面,由于它的透明性和颜色,使木材的自然纹理更加鲜明,较强的此外线吸收性又使木器制品寿命长久。据说,以纯丙烯酸酯乳液与透明氧化铁配成的木材着色漆,即使涂膜厚度只有 50 μm ,也能完全吸收太阳光中的紫外线。或者说,每平方米涂膜含有 2 g 透铁红,便足以达到完全屏蔽紫外线的作用。透铁红在 100 L 色漆中的平均用量一般为 3 Kg 左右。在木材着色方面,不需要太高的透明度。

透明氧化铁优异的耐候性,再加上价格相对便宜,用它部分代替对应的有机颜料,与铝粉颜料和/或珠光颜料等效应颜料配套,用于汽车面漆,产生诱人的随角异色效应,为汽车增辉添彩。汽车面漆用的透明氧化铁,需要高的透明性和高分散性,是档次最高的一种。

透明氧化铁无毒,可与酚醛树脂配套,生产罐头食品罐内壁涂料。

由于粒径很微细,透明氧化铁本质上说是难以分散的,因此,现在许多生产商都向用户提供预分散色浆,以增大它与配方所用的树脂基料的兼容性。为适应涂料的水性化趋势,生产商已向涂料用户供应水性透明氧化铁的预分散色浆。

由于人们对汽车颜色的爱好重新向棕色、褐色和金属色倾斜,透明氧化铁会保持旺盛的需求势头。

5. 品种构成

(1) ISO 分类

氧化铁颜料应用面十分广泛,其档次相差悬殊,这就要求生产商进行多品种、多牌号生产,以便有针对性地满足各种用户对性能和价格的要求。为此,国际标准化组织 ISO 于 1989 年提出了普通着色氧化铁颜料分类的标准草案 ISO/DIS-1248。

根据这一标准草案,按颜色将氧化铁颜料分为四个系列:红色、黄色、棕色和黑色系列。按 Fe_2O_3 的最低含量,将各个系列氧化铁分成类:氧化铁红分成 A(95%以上)、B(70%以上)、C(50%以上)和 D(10%以上)四类;氧化铁黄分成 A(83%以上)、B(70%以上)、C(50%以上)和 D(10%以上);将氧化铁棕分成 A(87%以上)、B(70%以上)和 C(30%以上)三类;将氧化铁黑分成 A(95%以上)和 B(70%以上)两类。

按水溶性物含量和水溶性氯化物(以 Cl^- 计)加上水溶性硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)总含量两项指标,将氧化铁颜料分成三种类型: I 型仅适用于铁红和铁棕,上述两种水溶性物含量分别为 $\leq 0.3\%$ 和 $\leq 0.1\%$,适用于制造防锈漆; II 型分两档:一档适用于铁红和铁棕,其水溶性物含量为 $> 0.3\%$ 和 $\leq 0.1\%$,而对水溶性 $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 含量没有要求;另一档适用于铁黄和铁黑,水溶性物含量为 $\leq 1\%$,对水溶性 $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 含量同样没有要求; III 型适用于铁红、铁黄、铁棕、铁黑,水溶性物含量为 $> 1\%$ 和 $\leq 5\%$,同样对水溶性 $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 含量没有要求。

按 63 μm 筛余物含量,将红、黄、棕、黑四个系列的氧化铁颜料,分为三等: 1 等为 $\leq 0.01\%$; 2 等为 > 0.01 和 $\leq 0.1\%$; 3 等为 $> 0.1\%$ 和 $\leq 1\%$ 。

按照来源,氧化铁颜料又分四级: A 级是不含增量剂的合成氧化铁颜料; B 级是不含增量剂的天然氧化铁颜料; C 级是不含增量剂的天然氧化铁与合成氧化铁的混配物; D 级是氧化铁与增量剂的匹配物。

有了以上的规定,便可以用代号来描述氧化铁颜料。如一种氧化铁红,可表示为 ISO 1248-A, I, 2, a; 一种水洗赭石,可表示为 ISO1248-D, II, 3, b。

(2) ISO 性能要求

不言而喻,不同的最终用途对氧化铁颜料的性能要求是不一样的。因此,ISO/DIS-1248 对云母氧化铁以外的全部氧化铁颜料只规定了 9 项基本性能要求,其余要求都由买卖双方商定,不做硬性规定。

这 9 项基本性能要求是:总铁含量(以 Fe_2O_3 计)、105 μm 下最大挥发物含量、水溶性物含量、水溶性氯化物和硫酸盐含量、63 μm 筛余、水萃取液的酸碱度、铬酸铅的存在、总钙含量、有机着色材料的存在。

由买卖双方协商确定的性能要求是:水悬浮液的 pH 值、吸油量、总钙含量、颜色、相对着色力。

这种既规定基本性能要求,又规定商定性能要求,有利于氧化铁颜料性能的最大发挥,既有利于用户,也有利于生产商。

(3) 品种系列化

为了满足用户的要求，氧化铁的生产厂家无一例外地都生产系列品种。据三大公司最新提供的资料，Bayer 有 61 个合成氧化铁牌号，Laporte 的意大利子公司 Silo 有 22 个氧化铁牌号，而 Harcros 在美国的工厂生产 21 个牌号的氧化铁。

在 Bayer 众多的氧化铁牌号中，铁红有 25 个牌号，铁黄有 18 个牌号，铁黑有 5 个牌号，铁棕有 13 个牌号。其中普通铁红有 8 个牌号，微细化铁红有 9 个牌号，抗絮凝铁红有 3 个牌号，均按颜色由浅到深依次排列，形成一个完整的色谱范围。其范围可分为浅铁红和深铁红。

浅铁红如 110、120、120N、130、130B 和 105M、110M、120NM、120M、130M、130BM 等，系指基本粒径较小，红颜色中的黄相较重，明度较大，着色力较高的铁红。近的来国外用户特别偏爱这种浅铁红，特别是微细化的浅铁红。究其原因，是因为国外颜色趋向淡雅，采用浅铁红比用深铁红所需要的消色颜料较少，无疑会降低成本。

深铁红如 140、160、180 和 140M、160M、180 等，系批基本粒径较大，红颜色中的蓝相较重，明度较暗，着色力较低的铁红。

Bayer 的 18 个牌号铁黄中，微细化的有 6 个牌号。一般氧化铁黄粒子晶型多为针铁矿型，但 Bayer 却有一个牌号为纤铁矿型晶体，其特点是色相纯正，明度极大，着色力很高。

国外大量采用浅铁黄。这种铁黄因为粒子细，故黄色中的绿相较重，可使着色系统产生奶油色和乳白色，颜色均匀而清晰，并且还可节省较贵的消色颜料如钛白。深铁黄粒子较粗，黄色中的橙相较重，主要用于着色和配制深颜色的应用系统。

Bayer 的 5 个铁黑牌号中，普通等级的有 3 个，微细化的有 2 个，其中 1 个是耐热级的。近年来国外高着色力铁黑用量大增。浅铁黑粒子细，颜色带蓝相，着色力高。而深铁黑粒子大，带浅棕相，着色力较低。

在 Bayer 的 13 个铁棕牌号中，全部为混配法生产的，主要是颜色上有差异，有 1 个耐热级的铁棕。

Harcros 在美国收购的 Pfizer 的氧化铁厂生产 21 个牌号的氧化铁，这个数字比 Pfizer 从前公布的牌号数大大减少，主要是为了品种合理化。在 Harcros 新公布的牌号中，用干法生产的绿矾红有 5 个品种(其中 4 个是易分散级的)，用沉淀法生产的铁红有 4 个牌号。铁黄有 4 个牌号，其中低吸油量、易分散的占 3 个。该公司合成铁黑有 3 个牌号，合成铁棕有 1 个牌号。该公司还生产天然氧化铁颜料，共有 3 个牌号，1 个为天然铁红，2 个为天然铁黑。该公司还生产天然与合成混配的氧化铁颜料。

在 Laporte 的意大利 Silo 子公司生产的 22 个牌号中，铁黄有 11 个牌号，其中微细化的有 4 个，商标为 Ferrooxide；沉淀法铁红有 5 个牌号；混配法铁棕有 5 个牌号；铁黑有 1 个牌号。后三者用一个商标，即 Duploxiide。

近来报道 Laporte 从美国 Columbian Chemical 手中买下了著名的 Mapico，这家公司生产的 Mapico 牌商标的氧化铁颜料，是很有名气的，特别是用沉淀法生产的合成铁棕。

6. 新产品开发

世界氧化铁工业早已进入成熟期，产品相当成熟和稳定，新产品开发虽然也长年不断地进行着，但相对于钛白工业来说要少得多。涂料的低 VOC 化并没有对氧化铁颜料提出更高的要求。现将近些年来国外开发的几种新产品介绍如下。

(1) 微细化氧化铁

在品种构成一节中，我们可以看出，国外生产厂家微细化的牌号相当多，而在实际产量中，微细化产品所占相对密度更大。

国外对天然氧化铁进行微细化加工以提高颜料性能，这自不待言。就是合成氧化铁颜料，尽管其原级粒子都是亚微米级的，但由于在工艺加工中发生了附聚，同样会妨碍颜料性能的发挥，所以也要进行微细化处理。微细化处理所用的关键设备是气流粉碎机。

微细化的氧化铁在不改变色相的条件下可使着色力提高 5%，易分散，涂膜光泽高(不存在 5 μm 以上的粗大粒子)，对研磨分散设备和喷涂设备磨损程度低，能在应用系统中防止沉底、浮色和发花等。

(2) 易分散氧化铁

所谓易分散氧化铁，是指分散性可达到 Hegman 细度 7.0 级的氧化铁。在微细化处理的同时加入适量助剂，是制造易分散氧化铁颜料的方法之一。

Bayer 推出的用 Al₂O₃-SiO₂ 进行表面处理的氧化铁红 120FS、130FS 和 160FS 也是易分散氧化铁，它们具有优异的抗絮凝性，故又称抗絮凝氧化铁。其基本性能见表 11-32。

这种氧化铁因抗絮凝性好，能使涂膜光泽提高、光雾低、涂膜烘烤过程色差小，特别适用于较高档涂料，如汽车涂料、汽车修补漆、卷材涂料、工业涂料、高光泽乳胶漆、各种色漆等。据认为，这种经无机表面处理的氧化铁，是涂料用新一代氧化铁颜料，发展前景较好，特别适用于制备氧化铁红颜料浆。

表 11-32 Bayer 抗絮凝铁红技术数据

性能	120FS	130FS	160FS
吸油量(g/100 g)	24	24	24

堆积密度(g/cm ³)	0.7~1.1	0.9~1.3	1.0~1.4
45 μm 筛余(%)	<0.003	<0.003	<0.003
Fe ₂ O ₃ 含量(%)	90~93	91~94	91~94
Al ₂ O ₃ + SiO ₂ 含量(%)	4~7	4~7	4~7
水溶性盐含量(%)	<0.5	<0.5	<0.5
灼烧减量, 1000 × 0.5 h(%)	<3	<3	<3
pH 值	5~8	5~8	5~8
密度(g/cm ³)	约 4.8	约 4.8	约 4.8
粒子形状	球形	球形	球形
主要粒径(μm)	0.11	0.22	0.40

(3) 低吸油量氧化铁黄

针状粒子氧化铁黄的吸油量都很高,这不利于制造高浓度色浆。为克服这一缺点,国外生产了所谓低吸油量的球形粒子铁黄。其生产方法是将针状粒子的铁黄进行机械处理,使其粒子变成球状形聚集体,这样可使其吸油量下降 40%,达到 40 g/100 g 以下。Bayer 的新产品 Bayferrox 915 铁黄便是这样一种铁黄,它的有关技术数据如下:吸油量 32 g/100 g,振实密度 0.5~0.9 g/cm³,45 μm 筛余 0.05%,Fe₂O₃ 含量 84~87%,(Al₂O₃ + SiO₂)含量 0.3~1.0%,水溶性盐含量<0.5%,灼烧损失(1000 × 0.5 h)<13%,pH 值 3.5~7.5,密度 4.0 g/cm³,粒子为球粒状聚集体,粒径约 0.5 μm。

除因吸油量低、贮存稳定性好和沉降性小适用于制造高浓度色浆和通用型色浆外,这种铁黄在涂料中还能显示出高光泽、低光雾,并且耐候性也很好。此外,这种铁黄因无针状粒子而没有普通铁黄所具有的“丝纹效应”。所谓丝纹效应,系指含有针状粒子颜料的涂料在刷涂或滚涂成膜时,由于针状粒子发生了定向取向,造成在不同角度观察时产生不同颜色之感。多数涂膜是不希望有这种丝纹效应的。

(4) 纤铁矿晶体结构的铁黄

大部分氧化铁黄的粒子晶型为针铁矿型,即 α-FeOOH。而 Bayer 开发的 Bayferrox 943 却有着纤铁矿型结构。这种铁黄的特点是颜色纯正明亮,着色力高,丝纹效应不明显,但缺点是遮盖力稍低。它可用于与有机颜料和其它无机颜料混拼,以产生颜色鲜艳明快、又具有较好的耐久性的红色和橙色颜料,用于着色不需要热稳定性的涂料。该铁黄的技术数据如下:吸油量 42 g/100 g,振实密度 0.5~0.9 g/cm³,45 μm 筛余 0.05%,Fe₂O₃ 含量 86~88%,(Al₂O₃ + SiO₂)含量 0.1%,水溶性盐含量 0.5%,灼烧损失(1000 × 0.5 h)<14%,pH 值 6,密度 3.8 g/cm³,粒子为针状,粒径约 0.05 μm。

(5) 耐热氧化铁

在一般的用途中,氧化铁红的耐热性是不成问题的。但是,普通的氧化铁黄含有结晶水,铁黑含有 FeO,铁棕含有 FeO 和结晶水,在 177 开始脱水或氧化,颜色变红,因此不能用于烘烤温度超过 177 的涂料中。国外已能生产耐热氧化铁黄,如 Bayer 的耐热铁黄 Bayferrox 420 和 3950,耐热铁黑 303T,耐热铁棕 645T;Laporte 的美国子公司 Mapico 生产耐热铁棕 Mapico Brown 422 等。

近年来 Bayer 推出了能耐 260 的包膜型耐热铁黄 Colortherm-10 和能耐 300 的黄色铁酸锌颜料 Colortherm-30。Colortherm-10 是用 Al₂O₃ 和 SiO₂ 进行重包膜的铁黄,它的主要技术参数如下:Fe₂O₃ 含量 69~71%,灼烧减量(1000 × 0.5 h)<15%,(Al₂O₃ + SiO₂)含量<12%,pH 值 3.5~7.5,吸油量约 65 g/100g,密度约 3.8 g/cm³,振实密度 0.4~0.8 g/cm³,粒子为针状,45 μm 筛余<0.05%,主要粒径 0.1 × 0.7 μm,水溶性盐含量<0.5%。Colortherm-10 的主色比 Bayferrox 420 稍暗,着色力约低 10%。分散性、遮盖力、耐化学性及耐候性等与一般铁黄相当。除适用于塑料制品外,也适用于聚酯涂料、有机硅涂料等。

Colortherm-30 是 Bayferrox 3950 的进一步发展,耐热由极限值 250 提高到极限 300。两者都是铁酸锌结构,是在 800 下煅烧而成的。从颜色上看,它比 3950 更暗更带红相。其主要技术性能如下:Fe₂O₃ 含量 65~67%,吸油量约 14 g/100 g,ZnO 含量 32~34%,水溶性盐含量<0.5%,密度约 5.2 g/cm³,pH 值 6~10,振实密度 0.8~1.2 g/cm³,粒子为棒状,灼烧减量<0.5%,主要粒径约 0.15 × 0.5 μm,45 μm 筛余<0.005%。它除用于单独着色外,还可与浅铁红混拼,或与有机红色颜料和橙色颜料混拼,以便在配方中代替有毒的镉红颜料和钼铬红颜料,用于塑料、卷材涂料、粉末涂料等。

(6) 防锈型氧化铁

除云母氧化铁外,一般的氧化铁不属于防锈颜料。近年来国外开发的铁酸盐,可作为防锈颜料,如 Bayer 的铁酸锌 Anticor-70,便具有防锈性能,被称为无铅无铬型防锈颜料。它的主要技术参数如下:Fe₂O₃ 含量 64~67%,pH 值 7~11,(SiO₂ + Al₂O₃)含量 1.5~2.5%,振实密度 1.1~1.3 g/cm³,水溶性盐含量<0.6%,密度约 5.0 g/cm³,吸油量约 22 g/100 g,粒子为球状,45 μm 筛余约 0.05%,主要粒径 0.12 μm。该颜料主要用于不能使用含铅防锈颜料的场合。

多年来的走势显示,国外氧化铁颜料的发展趋势是浅色化、微细化、易分散化、颗粒化、浆状化。我国是保成氧化铁的生产和出口大国,产量近 15 万吨/年,出口量近 10 万吨/年。但是,我国氧化铁工业除大量生产浅色品种供出口外,其它“四化”几乎空白。我国涂料工业基本上不用浅色氧化铁着色,更谈不上采用微细化、易分散化、浆状化的氧化铁了。国外正在大量推

向市场的颗粒化氧化铁，主要用于建筑材料工业。

由于档次低，我国出口的大量氧化铁几乎进不了国外的涂料工业和塑料工业，但在较低档的建筑材料工业中却几乎处于垄断地位，这主要是我国氧化铁价格低廉。还有一部分供国外氧化铁生产商进行深加工之用。据外刊报道，中国出口的合成氧化铁价格有些低达 550 美元/吨(离岸价)，因此，即使加上运输费和深度加工费用等，也比国外产品价格低 30%。

我国氧化铁颜料的生产和应用都有许多急待改进的地方。涂料行业是我国氧化铁的第一需求大户，为了提高产品，涂料工业需要采用最好的氧化铁。当然，在条件许可的情况下，也应当采用一些天然氧化铁，以降低成本。

四、铬酸铅颜料

1. 经济概况

铬酸铅颜料是以铬酸铅为基本物质的樱草铬黄(《Colour Index》名称颜料黄 34 ,kgn 77603)、柠檬铬黄(颜料黄 34 ,77603)、中铬黄(颜料黄 34 ,77600)、橘铬黄(又称铬橙, 颜料橙 21 ,77601)和钼铬红(又称钼橙, 颜料红 104 ,77065)的通称。用特种规格的樱草铬黄与铁蓝混配而成的铅铬绿, 或与不粉化、不褪色的酞菁蓝混配而成酞菁铬绿, 也属于铬酸铅颜料。由于这种复合绿色颜料有被酞菁绿取代的趋势, 因而不是铬酸铅颜料的重点。

铬酸铅颜料具有鲜艳的颜色、很强的着色力和很高遮盖力, 再加上价格相对便宜, 长期以来都是涂料工业广泛应用着色颜料。据估计, 目前世界总消费量维持在 10 万吨/年左右, 其中涂料工业约占 65%, 塑料约占 20%, 印刷油墨等用途约占 15%。

70 年代中期, 世界铬酸铅颜料用量达到高峰。自此以后, 由于健康和环保法规的日趋强化, 这种含有重金属的颜料的用量开始下降, 特别是在美国。例如, 从 1973 年到 1991 年的 18 年内, 美国铬黄颜料产量由 33,802 吨下降到 13,527 吨, 年递减 5%; 钼铬红产量由 12755 吨下降到 3946 吨, 年递减 6.3%; 总的铬酸铅颜料产量由 53,053 吨下降到 17,463 吨, 年递减 6%。90 年代初, 美国政府又下令禁止用含铬酸铅料的涂料涂装交通工具和作路标漆, 这一规定使美国的铬酸铅颜料消费量进一步下降。其它发达地区如欧洲和日本, 虽然也呈下降趋势, 但情况稍好一些。例如在日本, 1980 年生产铬黄 11,232 吨, 而 1993 年下降到 7,046 吨, 年递减 3.5%。

在广大发展中国家, 贫穷、饥饿和愚昧给人民带来的危害比铬酸铅颜料中的酸溶性铅要严重得多, 所以在那里还在大量应用这种颜料, 因为采用铬酸铅颜料的代用品价格十分昂贵。1995 年有报道说, 加拿大 Dominion Colour 与美国 Cookson Pigments 达成协议, 后者不再在美国 Newark 工厂生产普通铬黄和钼铬红, 而将工艺技术转让给前者生产, 向美国供货。这样, Dominion 在加拿大的普通铬酸铅颜料的生产能力将增加 65%, 达到 1~2 万吨/年的水平。

据预测, 尽管在今后一段时间内, 世界铬酸铅颜料的需求量还会持续缓步下降, 但完全取消这种颜料的应用恐怕难以预见。事实上, 到 80 年代甚至 90 年代, 国外大公司还在对这种颜料进行开发和改进。世界生产铬酸铅颜料的一些主要公司都是大型跨国公司, 如 BASF、Ciba-Geigy、ICI、Cookson、Dominion、Heubach、Cappelle、Harshaw/Engelhard、菊池色素、大日精化、东邦颜料等。

我国是世界上铬酸铅颜料的生产大国, 也是使用这种颜料的大国。1995 年生产铬黄 16,011 吨, 钼铬红 707 吨, 绝大部分用于国内, 主要用于涂料工业。我国目前生产的铬酸铅颜料在品种和质量指标如色光、着色力及耐旋光性诸方面, 与国外产品差距甚大。

2. 品种和组成

铬酸铅颜料的色谱范围甚广, 从铅铬绿或酞菁铬绿的最浅绿色, 经过黄色, 达到钼铬红的深橙色或红色, 形成一个连续而宽广的色谱带。显然, 从颜色上分类, 可将铬酸铅颜料分成许许多多的品种。但是为了生产和选用方便, 生产商一般只生产有代表性的几个颜色的品种, 用户可以根据需要, 直接使用其中的一种或用它们之中的几种进行混拼成所要求的颜色。按这种思路, 一般将铬酸铅颜料分为樱草铬黄、柠檬铬黄、中铬黄、橘铬黄和钼铬红五个档次。但也有将其划分为柠檬铬黄、浅铬黄、中铬黄、深铬黄、橘铬黄和钼铬红等六个档次。

按是否进行了稳定化处理或表面处理, 铬酸铅颜料除橘铬黄以外, 可以分为四个类型。

(1) 普通型

即未经表面改性和理的类型, 其特点是色相纯正和颜色强度高, 但其稳定性最低, 暴露于大气中易变暗, 其它性能如耐热性等也不高。

(2) 预暗型

是 50 年代推出的耐光型, 它是用化学后处理的工艺方法, 如采用铈化合物和稀土元素化合物处理的方法, 对颜料进行稳定化处理, 使其具有耐旋光性。这种颜料的颜色纯度比普通型差, 比较暗, 但耐旋光性、耐候性和热稳定性却大有提高, 在工业涂料中应用, 可获得满意的外用耐久性和保色性。

(3) 致密 SiO₂ 包膜型

是 DuPont 于 60 年代末开发成功并推向市场的, 其商标为 Krolor, 故也称 Krolor 型。1984 年 DuPont 将生产这种颜料的

Newark 工厂连同这一商标全部卖给了 Heubach, 该公司后来又转手卖给了 Cookson。Krolor 型色相纯正, 但颜色强度比普通型大大降低, 其主要特点是具有很高的耐热性和优异的耐化学性。Cookson 在美国新泽西州 Newark 工厂于 1996 年停止生产普通型铬酸铅颜料后, 空出的生产能力以及投资 800 万美元扩大的生产能力全部用来生产这种铬黄和钼铬红。

(4) 耐 SO₂ 型

又称耐酸雨型。它们具有优异的耐 SO₂ 性能, 特别适用于在高度工业化地区或易降酸雨的地区使用。此外, 它们还具有预暗型所具有的大部分性能, 其中包括良好的耐候性和热稳定性。

这样, 通过颜色、性能和用途的组合, 世界一些大型铬酸铅颜料制造商, 都生产许多品种牌号的铬酸铅颜料, 供用户选用。例如 BASF, 共生产 40 个牌号的铬酸铅颜料(其中铬黄 19 个, 钼铬红 11 个, 铬黄与钼铬红混拼的 3 个, 酞菁铬绿 7 个)。另外, 为适应健康和环保法规的要求, 国外还开发了酸溶性铅含量很低的铬酸铅颜料, 以代替传统的酸溶性铅含量高的铬酸铅颜料。上述四种类型铬酸铅颜料, 大多数都具有很低的酸溶性铅含量。

80 年代以来, 铬酸铅颜料的一大进展是通用型色浆的开发成功。这种色浆能与涂料工业所用的各种树脂兼容, 并且还有降低毒性的潜力, 有利于操作人员的身体健康。在这之前, 生产商只能供应一般色浆。

几种按颜色分类的铬酸铅颜料典型组成范围见表 11-33。

表 11-33 铬酸铅颜料的典型组成(单位: %)

组分	樱草铬黄	柠檬铬黄	中铬黄	橘铬黄	钼铬红
PbCrO ₄	65 ~ 71	61 ~ 75	90 ~ 94	58	69 ~ 80
PbSO ₄	23 ~ 30	20 ~ 38	0 ~ 6	0	9 ~ 15
PbMoO ₄	0	0	0	0	3 ~ 7
PbO	0	0	0	38	0
其它	3 ~ 8	1 ~ 6	4 ~ 6	4	3 ~ 13

中铬黄为红色调黄色粉末, 是应用量大面广的铬酸铅颜料, 其组成最接近纯铬酸铅, 可表示为 PbCrO₄。樱草铬黄为绿色调黄色粉末, 而柠檬铬黄是柠檬黄色粉末, 它们都是铬酸铅与硫酸铅的共沉淀, 可表示为 PbCrO₄·xPbSO₄。橘铬黄又称碱式铬酸铅颜料, 颜色为橙黄色, 可用 PbCrO₄·xPbSO₄ 表示。而钼铬红的颜色范围可从浅橙色到红色, 是铬酸铅与钼酸铅和硫酸铅的共沉淀, 可表示为 PbCrO₄·xPbMoO₄·yPbSO₄, 所有的铬酸铅颜料都可用添加剂改性, 以改进其颜料性能。

3. 晶型和性能

铬酸铅颜料都用液相沉淀法生产, 颜料的基本成分为铬酸铅, 其它的铅化合物都以固溶体的形式存在。铬酸铅颜料是以一定晶体沉淀出来的, 这种晶型是颜料赖以产生所要求的颜色及其它颜料性能的基础。因此, 在铬酸铅颜料的生产过程中, 稳定晶型与控制晶体粒度和降低酸溶性铅含量一样重要, 被认为是现代铬酸颜料生产工艺的三大关键工艺。

中铬黄在沉淀过程中最初形成的是斜方晶型, 由于温度的升高和系统中维持铬酸盐离子的过剩而转化成所要求的单斜晶型, 只有这种晶型才会使中铬黄呈现浅红相黄色; 柠檬铬黄是一种浅铬黄, 其晶体要稳定成为单斜晶型才会有它所应呈现的柠檬黄色; 樱草铬黄则要稳定成为斜方晶型才能保证它具有非常浅的绿色调的樱草黄色, 为防止它转化成为单斜晶型, 沉淀过程要加入稳定添加剂; 橘铬黄的制造是在碱性条件下将铬酸铅转化为碱式铬酸铅, 其晶体为正方晶型。

钼铬红在铬酸铅和钼酸铅共沉淀条件形成了正方晶型的固溶体晶体, 是一种明亮的橙红色, 大多数商品钼铬红还含有硫酸铅, 它有助于使正方晶型稳定。严格地说, 只有钼酸铅含量超过 40% 时, 钼铬红才能以真正的正方晶型存在, 低于 40%, 晶体的晶格发生更大的畸变, 以假正方晶型存在。

铬酸铅颜料具有明亮清洁的颜色、很高的遮盖力、良好的耐旋光性、优良的流变性、在溶剂中具有优异的不渗色性, 而且这些性能都是在比较低的成本下产生的。铬酸铅颜料的一个致命缺点是因含有铅和铬而具有毒性。另外, 未经稳定性表面处理的品种, 其耐化学性能和耐候性能较差。铬酸铅的典型性能见表 11-34。

表 11-34 各种铬酸铅颜料的典型性能

性能	樱草铬黄	柠檬铬黄	中铬黄	橘铬黄	钼铬红
颜色	绿相黄色	黄色	红相黄色	橙色	浅橙到红色
密度(g/cm ³)	5.0 ~ 6.1	5.2 ~ 6.1	5.1 ~ 6.0	6.6 ~ 7.0	5.3 ~ 6.4
吸油量(g/100 g)	16 ~ 28	14 ~ 28	13 ~ 27	12 ~ 15	13 ~ 31
耐渗色性	水	5	5	5	5
	乙醇	5	5	5	5
	甲乙酮	5	5	5	5

	石油溶剂油	5	5	5	5	5
	乙二醇	5	5	5	5	5
	二甲苯	5	5	5	5	5
	DOP	5	5	5	5	5
	亚麻油	5	5	5	5	5
光学性能	明度	4~5	4~5	4~5	3	4~5
	着色力	3~4	3~4	3~4	2~3	3~4
	遮盖力	4~5	4~5	3~4	2~3	4~5
耐化学性	酸	3~4	3~4	3~4	2	3~4
	碱	1~2	1~2	1~2	1	1~2
分散性		4~5	4~5	4~5	4~5	4~5
耐热性		2~4	3~5	3~5	4~5	3~5
耐旋光性能	本色	4~6	6~8	6~8	6~8	6~8
	冲淡色	3~4	5~7	5~7	5~7	5~7

注： 1 为最差，2 为尚可，3 为良好，4 为很好，5 为优异；
为邻苯二甲酸二辛酯；
蓝羊毛耐晒标度，1 为最差，8 为优异。

4. 制造工艺和表面处理技术进展

国外在铬黄和钼铬红生产的早期，重点是发展和改进颜色性能，如主色清洁度和颜色强度。随后的注意力则转向了改进其应用性能，如耐旋光性、耐候性、耐大气中的 SO₂ 性以及分散性等。在环保法规出台后，工艺改进的方向转向了开发酸溶性铅含量低的品种。稳定晶型、控制粒度、降低酸溶性铅含量，是国外铬酸铅颜料工艺改进的中心环节，其关键工艺技术是采用表面处理工艺。

(1) 控制粒度

国外生产商经过多年的努力，将铬酸铅颜料的平均粒度控制在 0.50 μm 左右，从而大大改进了颜料的着色力和遮盖力。相比之下，我国中铬黄颜料的平均粒径大都在 0.8~1.5 μm，而且粒度分布宽。

铬酸铅颜料的粒度及粒度分布主要由铬酸铅的溶解速度决定。Ciba-Geigy 开发了一种能控制粒度的新的沉淀工艺，其要点是在高湍动条件下，将反应物料进行充分混合，并且快速沉淀。据报道，这项技术可使铬黄颜料的着色力增加 25~40%，不透明度最大增加 25%，详见表 11-35。

表 11-35 新老铬黄粒度、着色力和遮盖力对比

产品类型	平均粒径(μm)		着色力(%)		遮盖力	
	老产品	新产品	老产品	新产品	老产品	新产品
耐光浅柠檬铬黄	0.41	0.30	100	140	0.84	0.87
耐光中铬黄	0.37	0.32	100	130	0.84	0.86
耐光深铬黄	0.51	0.37	100	135	0.90	0.92
高稳定性浅柠檬铬黄	0.57	0.44	100	130	0.80	0.82
高稳定性中铬黄	0.53	0.42	100	125	0.83	0.87
高稳定性深铬黄	0.47	0.37	100	125	0.93	0.94

(2) 表面处理

普通的铬酸铅颜料在暴露于大气条件下时易变暗褪色，而且其耐热、耐光和耐化学性能不好，必须通过表面处理以改进之，国外相当大的一部分铬黄和几乎全部的钼铬红，都进行表面处理。表面处理工艺在铬酸铅颜料工业中的应用之广泛，仅次于钛白颜料工业。

早在 40 年代，国外便开始研究对铬酸铅颜料进行稳定化处理，如采用铈和稀土元素化合物进行表面处理，于 50 年代便有预暗型铬黄和钼铬红上市。尽管这种处理使产品色相变得稍暗些，但耐旋光性能却大幅度提高。直到现在，预暗型铬酸铅颜料仍有较大的市场份额。

铬酸铅颜料表面处理工艺的一项重大进展，是 60 年代末 DuPont 开发的致密 SiO₂ 包膜工艺。该工艺将基本颜料分散于水中，在其晶体粒子上沉积一层无孔连续的致密状无定形 SiO₂ 膜。由于这种膜像胶囊一样把颜料粒子封闭起来，使其免受高温、化学物质和紫外光的破坏，故国外多称为 SiO₂ 微胶囊化处理。DuPont 生产的这种颜料商标为 Krolor，故这种表面处理的铬黄和钼铬红多称 Krolor 型颜料。

铬酸铅颜料制造工艺的又一进展,是欧洲各生产商通过精确控制合成工艺条件如反应物浓度、反应物添加速度、反应温度、搅拌速度、系统的 pH 值、反应时间、稳定剂的加入等以及采用多元金属水合氧化物包膜技术,开发了颜色强度不下降、耐酸雨中的 SO₂ 性能有改进、同时酸溶性铅含量大大下降的铬酸铅颜料。

现代铬酸铅颜料多用硅、钛、铝、锑、锡、铈、锆等水合氧化物中的几种进行联合多元包膜,其中 SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-ZrO₂、SiO₂-Sb₂O₃、Sb₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ 等多包膜系统应用广泛,这里的 SiO₂ 包膜皆为致密状。包膜颜料的性能除与所选择的包膜物有关外,也与包膜工艺特别是各种包膜物的包覆顺序有着密切的关系。用致密 SiO₂ 包膜的铬黄各项耐性见表 11-36。

根据无机表面处理剂(主要是 SiO₂)量的大小,可分为重包膜处理和轻包膜处理。重包膜的铬酸铅颜料在耐化学性、耐热性、耐旋光性以及铅和铬的溶出率等方面优于轻包膜的颜料,但颜色纯度或明度方面不如后者,主要用于需要耐热或耐久性的场合,而后者以颜色方面的优势主要用于要求颜色鲜艳程度高的场合。

表 11-36 致密 SiO₂ 包膜的铬黄与普通铬黄各项耐性对比

耐性	条件	颜色变化(ΔE)	
		普通铬黄	包膜铬黄
耐碱性	5% NaOH	58.8	0.5
	10% Na ₂ CO ₃	15.6	0.2
耐酸性	5% HCl	2.5	0.8
	5% H ₂ SO ₄	1.3	0.5
耐硫化物性	H ₂ S 饱和溶液	42.0	2.8
耐热性	260 聚乙烯中 5 min	21.0	2.4
耐旋光性	人工老化 1000 h	9.6	1.3
	室外曝晒 2 年	15.8	3.0

为了提高铬酸铅颜料的分散性和与基料的兼容性,除无机表面处理之外,还可采用有机表面处理。

值得指出的是,尽管铬酸铅颜料是一种古老的颜料,目前又受到工业卫生标准和环保法规的诸多制约,但 80 年代以来,国外生产商仍在进行产品开发和质量改进,其重要途径是开发先进的表面处理工艺。

5. 在涂料中的应用

(1) 铬黄

除 pH 较高的乳液之外,铬黄几乎能与任何涂料基料树脂兼容,再加上其颜色鲜艳、易分散和价格相对便宜,在涂料工业中可用于生产各种黄色和绿色的工业涂料和装饰性涂料。耐 SO₂ 性能好的包膜铬黄可用于汽车漆和汽车修补漆。在汽车面漆中,铬黄主要用于高明度的深黄色,有时出于经济上的考虑,也用于明度低些的中等深度的贡色。中铬黄的主要用途是生产路标漆。

铬黄市场规模很小,因为这种色相的铬黄颜料大都可用铬黄与钼铬红的混拼物取代。这种混拼物不仅在色相上可以满足用户要求,而且在相同遮盖力下成本更低些,并且光泽和保旋光性更好些,对过度研磨的敏感性更低些。

由于含有酸溶性铅,而铅中毒轻者影响人类的智力发育和儿童少年的行为,重者可引起脑病危害生命,所以现代的涂料配方人员和产品涂装设计人员,不论有没有法规制约,都不应当在与人体经常接触的文具漆、玩具漆、家具漆、内墙漆、健身器械漆、家用设施漆等民用涂料中采用铬酸铅颜料着色。

发达国家甚至不允许使用含铬酸铅颜料的涂料涂装汽车和其它交通运输工具以及邮政设施如电话亭和邮筒等。有的发达国家因担心铅离子会渗入地面水中,以及担心清洗涂料桶的残液随便倾倒会产生铅污染,所以开始禁止在路标漆中采用铬黄颜料。

(2) 钼铬红

国外钼铬红的用量大约占铬酸铅颜料总用量的 1/3,这个比例说明钼铬红颜料的应用广泛性和重要性。

由于钼酸铅含量和粒度分布的不同,钼铬红颜料色谱范围很宽。国外生产商都生产两类钼铬红,即黄相钼铬红和红相钼铬红。前者通常称为浅猩红,具有很高的遮盖力和良好的着色力;后者通常称为中猩红或深猩红,由于钼酸铅含量低和粒子较大,着色力低,遮盖力也不高。在一种特定的应用系统中,采用黄相钼铬红还是采用红相钼铬红,取决于系统对颜色的要求,以及与有机颜料拼色时的总成本。

由于钼铬红颜料吸油量低,故可用它配制具有优异光泽和流动性好的高颜料含量的涂料。这种涂料特别适用于一道涂装系统。在使用有机颜料时显得太透明的深色相的场合下,采用这种涂料也是很理想的。

钼铬红不溶于有机溶剂,在有芳族溶剂存在的系统中贮存,不会发生结晶的倾向。它们完全具有耐渗色性,并且在暴露时不起霜。

经过表面处理的钼铬红,完全可耐工业涂料施工过程中遇到的苛刻的烘烤条件。用致密 SiO₂ 包覆的钼铬红,可适应 300 的加工温度场合。重包膜的钼铬红在室外条件下能具有优异的保色性,可广泛用于高质量的外用场合,如汽车面漆和卷钢涂料。重包膜的钼铬红具有很高的抗 H₂S 和 SO₂ 侵蚀的能力,这种钼铬红常称为耐大气等级钼铬红,非常适用于工业污染程度很高的场合,如地下铁道隧道,以及用于海洋设施涂装的聚酯胶衣。

在应用钼铬红制造色漆时，应注意它的歧化反应问题。钼铬红的晶体以介稳的假正方晶型存在，在某些条件下，如制漆过程中的过度研磨分散，能使其歧化成颜色更黄些的稳定的单斜晶型，发生了色移。这种色移现象在红相更大的颜色系统中表现更为突出。不仅颜色受过度研磨的影响，而且各种坚牢度也受影响，这是因为它变成单斜晶型时，表面处理剂发生脱落。

如果不考虑毒性，钼铬红是涂料的理想橙红色颜料，它能以比较低的性能-成本比，满足涂料工业的需要。

在装饰性涂料方面，由于钼铬红具有所要求的遮盖力、耐溶剂性和耐热性，经常被选用。钼铬红主要用于主色，以满足汽车面漆和卷材涂料所要求的耐旋光性和耐久性。由于耐久性差些，它们不用于冲淡色。对于金属闪光面漆系统来说，钼铬红因透明差而很少被采用。

在工业涂料中，钼铬红的主要用途之一是与 BON 系红色有机颜料和立索尔玉红相混拼，以产生价格低廉些的红色工业涂料。在更高档次的用途方面，如在高级汽车面漆中，钼铬红应与喹吡啶酮紫和喹吡啶酮红等有机颜料混拼，以确保涂膜的室外保色性和保旋光性。由于有毒，现代汽车面漆所用的钼铬红逐年下降。

与铬黄一样，在与人体经常接触的民用涂料中，不要选用钼铬红，即使是可溶性低的钼铬红。

6. 健康和环保

铬酸铅颜料因含有有毒的重金属铅和铬而有潜在的危险性，突出的问题是引起铅中毒。美国民用产品安全委员会 CPSC 早在 1978 年 2 月 28 日生效的禁令中就规定，供儿童用的玩具和其它制品以及室内家具类制品用的色漆及其它类似表面涂料，铅含量不得超过 0.06%。其它国家也有类似的规定。为引起人们的警觉，国外规定对含有铬酸铅颜料的色漆应进行标注。80 年代以来，美国甚至禁止在汽车面漆、邮政设施和路标漆中使用铬酸铅颜料。

美国规定，颜料制造或施工应用场所的空气中，8 h 平均铅含量不应超过 0.15 mg/m^3 ，六价铬含量不应超过 0.05 mg/m^3 。研究结果表明，铬酸铅颜料不具有致癌性。

7. 代用颜料的开发

自 70 年代以来，国外大力进行代铬酸铅颜料的开发，但收效不大，迄今为止，还没有开发出在性能上和价格上与铬酸铅颜料相当的颜料。

迫于环保法规的压力，配方设计人员基本上采用有机颜料与二氧化钛颜料混拼的方案，或采用有机颜料与金红石型混相颜料钛镍黄或钛铬黄混拼的方案。近些年来世界上有机颜料和金红石型混相颜料发展较快，与代用铬酸铅颜料的需求有很大关系。

(1) 铋黄颜料

1985 年，BASF 开发并推出了一种代铬黄的无机黄色颜料，名称为钒酸铋-钼酸铋颜料，简称铋黄颜料，它在《Colour Index》上的名称为颜料黄 184，商品名称为 Sicopal Yellow L1100。Cappelle 生产的铋黄颜料牌号为 6615B，Ciba-Geigy 生产的系列铋黄颜料商标为 Irgacolor Yellow，Bayer 的产品牌号为 PK5365。

典型铋黄是一种两相颜料，通式可以写成 $\text{BiVO}_4 \cdot n\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ，其中 $n = 0.2 \sim 2$ 。 BiVO_4 是发色成分，呈四方晶系结构，而 Bi_2MoO_6 则是调节色相的成分，呈亚稳定的斜方晶系结构。控制 BiVO_4 与 Bi_2MoO_6 的比例，便可改变铋黄的色相，增大 Bi_2MoO_6 的比例，可使铋黄颜料的色调更绿些。典型铋黄的化学式为 $4\text{BiVO}_4 \cdot 3\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ，是一种亮绿相的遮盖力甚高的黄色无机颜料，对 550 ~ 600 nm 波长光的反射率略高于铬黄，与镉黄相等，是迄今性能最优异的无机黄色颜料，其典型性能见表 11-37。

表 11-37 铋黄的典型性能

性能	指标
外观	绿黄色粉末
相对密度	7.69
吸油量(g/100g)	9.0
比表面积(m^2/g)	5.0
粒径(μm)	0.3
着色力	很高(是钛镍黄的 4 倍以上)
遮盖力	很高(与金红石型钛白相比，为 92:70)
明度	很高
耐候性	很好(在佛罗里达曝晒试验，1 年后为 4 ~ 5 级，2 年后为 3 ~ 4 级)
耐热性	很好(在 30 min/200 °C 下可达到 4 ~ 5 级)
耐溶剂性	很好(对水、乙醇、羟乙基乙醇、甲基乙基酮、石油溶剂油、乙酸乙酯、二甲苯及其混合溶剂，可达 4 级)
耐碱性	良好(在 10% NaOH 可达 4 级)

(续)表 11-37 铋黄的典型性能

性能	指标
----	----

耐酸性	良好(在 2% HCl、10% H ₂ SO ₄ 、10% HNO ₃ 中可达 3 级)
毒性	LD ₅₀ > 50 mg/Kg, 埃姆斯试验呈阴性

近年来国外还开发成功了不含 Bi₂MoO₆ 的纯硫酸铋黄颜料、含铅铋黄、含钛铋黄、含硅铋黄以及表面处理的铋黄等品种。这些颜料在性能上完全可以取代铬黄，只是价格昂贵，1986 年价格在 30 美元/Kg 左右，主要是由于铋贵。因此主要用于要求高性能的场合，例如黄色汽车面漆和黄色工业涂料，以及用于橡胶制品、塑料制品、印刷油墨的着色。基本上用于单色系统的高档制品，不用于配色，但可用于冲淡色。

(2) 安全黄颜料

这是不久前我国广州立德粉厂开发的一种锌钡黄。美国 Sino-American Metal & Minerals 公司通过试验证明，它可在路标漆中代替中铬黄，综合性能优于中铬黄。据 1995 年报道，其产量全部出口美国等国家。

这种安全黄的制造方法为：将氮化的立德粉粒子作为内核，在其上包覆一层改性的偶氮型汉撒黄有机颜料。其生产工艺已在中国和美国申请了专利。

在这种有机-无机核壳结构的复合型颜料中，无机核可提供化学稳定性、耐磨性和热稳定性，而有机壳可提供明度、颜色和着色力。它具有遮盖力、分散性和耐旋光性，同时具有耐碱性、耐溶剂性和耐热性。三种规格安全黄的主要特性如表 11-38 所示。

表 11-38 安全黄的主要性能

项目	GS 型	RS 型	TS 型
有机颜料成分	Hansa G	Hansa RS	Hansa
有机颜料结构	单芳胺化物	杂环芳胺化物	单芳胺化物
《Colour Index》名	颜料黄 1	颜料黄 60M	颜料黄 65M
《Colour Index》号	11680	12710	12780
耐旋光性	2 级, 冲淡色差	1 级	1 级
耐溶剂性	尚可	良好	良好
耐酸碱性	适度	很好	很好
密度(g/cm ³)	2.69	2.63	2.14
吸油量(g/100 g)	15	13	19
水溶液 pH	5.5	7.6	4.2
遮盖力(m ² /g)	48	46	31
中位数粒径(μm)	0.7	1.0	1.4
Hegman 细度	7 ⁺	7	6 ⁺

(续)表 11-38 安全黄的主要性能

项目	GS 型	RS 型	TS 型
Mohs 硬度	4	3	3
耐湿磨性	优异	优异	优异
耐碱性	优异	优异	优异
渗出率	0.96	0.96	0.96
耐盐雾	优异	优异	优异

这种安全黄在溶剂型快干醇酸树脂路标漆中代替中铬黄的配方见表 11-39，在水性路标漆中代替汉撒黄的配方见表 11-40。

表 11-39 采用安全黄的溶剂型路标漆配方(单位：1 b/100 USgal)

成分	采用安全黄 RS 和 GS	采用安全黄 TS
中油度醇酸树脂	469.82	452.66
漆用溶剂油	9.99	10.00
安全黄 RS	48.88	/
安全黄 GS	28.70	/
安全黄 TS	/	71.61
Snowflake TW(碳酸钙)	104.31	103.07

Talc X 滑石粉	345.47	341.36
漆用溶剂油(需调粘度时)	25.27	23.68
中油度醇酸树脂(兑稀时)	74.07	101.10
漆用溶剂油(兑稀时)	8.74	5.50

注： 1 b/USgal = 0.12 Kg/L。

表 11-40 采用安全黄的水性路标漆配方(单位：g)

成分	采用安全黄 RS 和 GS	采用安全黄 TS
TP-257 Rhoplex(乳液)	364.58	370.19
S-Water(蒸馏水)	115.39	113.19
Tamol 850(分散剂)	6.71	6.88
Triton CF-10(分散剂)	2.81	2.81
Drew L-493(消泡剂)	1.00	1.00
安全黄 RS	50.87	/
安全黄 GS	29.87	/
安全黄 TS	/	80.73
Snowflake TW(碳酸钙)	594.47	587.85
Silverbond B(结晶 SiO ₂ 粉)	160.78	158.99

(续)表 11-40 采用安全黄的水性路标漆配方(单位：g)

成分	采用安全黄 RS 和 GS	采用安全黄 TS
TP-257 Rhoplex(乳液)	364.58	370.19
S-Water(蒸馏水)	115.39	113.19
Tamol 850(分散剂)	6.71	6.88
Triton CF-10(分散剂)	2.81	2.81
Drew L-493(消泡剂)	1.00	1.00
安全黄 RS	50.87	/
安全黄 GS	29.87	/
安全黄 TS	/	80.73
Snowflake TW(碳酸钙)	594.47	587.85
Silverbond B(结晶 SiO ₂ 粉)	160.78	158.99

据报道，这种安全黄在黄色路标漆中有许多优点。例如，与有机黄色颜料加钛白的方案相比，价格比较便宜；所产生的黄颜色不因光线的强弱变化而改变；特别适用于水性路标漆系统；施工性能很好，施涂方便；在热熔型路标漆中，能耐 200 的 施工温度。除在路标漆中应用外，这种安全黄还可应用于工业涂料，并且在塑料中的应用也得到了发展。

1995 年有报道说，美国 Sino-American Pigment Systems 开发了一种称为“安全微细颜料”，便是这种彩色立德粉，可有效地取代传统配方中的铬酸铅颜料，比用有机颜料便宜。据说，采用这种颜料代替铬酸铅颜料时，现有的配方改动量不大。它是用改性的偶氮颜料化学键合在亚微米立德粉粒子上构成的。

(3) 稀土无机颜料

近年来有许多消息报道，法国 Rhone-Poulenc 与美国 Ferro 合作，生产以稀土元素硫化铈为基础的无毒颜料，这种红色和橘红色颜料可取代镉红颜料，也可取代钼铬红。据称，这种颜料不仅颜色鲜艳、无毒、而且耐光和耐候性好。法国科研人员还在开发蓝色和黄色的这种稀土颜料。目前还缺乏对这种颜料的更详细的资料。

国外铬酸铅颜料工业经过百多年的发展，技术相当成熟，产品性能很高，但目前由于产品毒性而成夕阳工业，市场不断萎缩。

我国铬酸铅颜料虽然产量较大，但质量和品种与国外差距甚远，因此，发展的潜力很大，特别是在开发耐旋光性好、耐酸雨性强、酸溶解性铅含量低的铬酸铅颜料方面。近年来我国开始重视耐光铬酸铅颜料的研制。生产也在小规模地进行。现在的问题是，我国的铬酸铅颜料工业应当加快产品结构改造，加速由普通型铬酸铅颜料向高耐性铬酸铅颜料过渡的步伐，同时要改进工艺，尽快降低酸溶性铅含量，以便使我国涂料工业能用上质量更高、更安全可靠、更安全的铬酸铅料。

目前，我国限制铅中毒的工业卫生和环保法规还很不健全。尽管如此，我国的涂料配方设计人员和涂装设计人员应当强化工业卫生和环保意识，在明显不应采用含铅颜料的场合下，坚决杜绝采用铬酸铅颜料。

据报道，欧盟改进了进口儿童玩具涂料铅等重金属含量的检验方法，即对玩具上的每一种颜色的涂料分别进行分析化验，只要有一种涂料重金属含量超标，便被判为不合格产品而受罚。前几年，英国一家玩具经销商因出售中国制造的用含铬酸铅颜

料的涂料涂装的玩具火车而被罚款，并被勒令支付诉讼费等法律费用。这是值得我国涂料配方人员和涂装设计人员认真对待的。

五、金属氧化物混相颜料

1. 定义

在无机彩色颜料中，有一类颜料因耐候性特别好、耐热性很高、耐光和耐化学性非常优良，再加上安全无毒，而在职业安全和环保法规日趋强化的今天特别受到用户的青睐。

这类颜料是由不同的过渡金属元素氧化物通过热扩散而复合成为一种确定的晶体，其颜色取决于在晶体内发生的电子能量跃迁，从而改变吸收光谱；也取决于在这种氧化物晶体结构中存在的各种阳离子的特定组合。

国内迄今基本上没有生产这类颜料，只是近年来因引进卷钢涂料配方才应用一点这类颜料，因此没有一个标准化的名称，大都根据外文直译成各式各样的名称，通常成为“金属氧化物混相颜料”。

顾名思义，这类颜料由几种金属氧化物构成，但它们之间不是简单的复合，更不是机械混合，而是通过高温固相反应，金属离子通过热扩散进入到了基本晶体的晶格中，部分取代了晶格中的基本阳离子，形成了具有全新性能的新化学单体。因此，这种颜料又称“煅烧颜料”，它们在煅烧过程中形成了稳定的掺杂式晶格结构，故又称“晶格颜料”。这种颜料开发的初衷，是作陶瓷用的着色剂，故又称“陶瓷颜料”或“陶瓷着色剂”。

2. 经济概况

金属氧化物混相颜料中的大多数品种在几十年以前便问世了，但长期以来得不到更多的实际应用，仅少量应用于陶瓷工业中。究其原因，一是过去对涂料等产品的外用耐久性并不过分强调，这样，颜料用户便不肯花更多的钱去采用这种以耐候性优异著称而价格相对贵些的彩色颜料；二是过去人们对环保和工业卫生的观念淡薄，宁肯选用含重金属的彩色颜料，而不采用颜色性能相对较差、价格较贵的金属氧化物混相颜料；三是早期的供陶瓷用的这类颜料，在颜料性能上还不能满足涂料和塑料的要求。

但是，到 60 年代后期，发达国家以聚偏二氟乙烯为基料的超耐久性外用涂料问世，要求高耐久性的彩色颜料相配套，再加上政府有关部门规定涂装承包商要对这种超耐久性的涂膜的保色性和对底材的保护性能进行长期质量保证，这样，耐久性好的金属氧化物混相颜料便具有吸引力了。到 70 年代，发达国家颇为时兴的塑料护墙板和塑料门窗框工业蓬勃发展，需要更多的这种耐久性好的金属氧化物混相颜料来着色。从 70 年代后期开始，人们高度重视工业安全和环境保护，用无毒的金属氧化物混相颜料来取代有毒的含重金属的彩色颜料，也促进了这类颜料的发展。

目前金属氧化物混相颜料已成为重要的无机彩色颜料，市场规模已相当大，而且市场潜力很大，再加上其附加价值高，所以世界上一些著名公司，如美国的 Shepherd Color、Harshaw Chemical(Engelhard 的子公司)、Ferro、Drakenfeld Colors 和 Johnson Matthey Public，英国的 Blythe Colour，德国的 Bayer、BASF、Degussa 和 Heubach，日本的大日精化(Dainichiseika Color & Chemicals)、旭化成工业(Asahi Kasei)和 ISK 等，都先后进入这类颜料的生产商行列里，生产其中的一种或几种。

3. 品种和特点

(1) 品种构成及进展

由金属氧化物混相颜料的成因可知，通过改变金属氧化物的种类和/或改变它们之间的配比，便可形成许多品种的金属氧化物混相颜料。例如老牌的美国 Shepherd 公司可生产紫色、蓝色、绿色、黄色、棕色和黑色的共 32 个品种的金属氧化物混相颜料。遗憾的是，这种颜料没有橙色和红色。按所形成的晶格种类，金属氧化物混相颜料可分为金红石型、尖晶石型和刚玉型，其中最重要的是金红石型和尖晶石型。一些常见的金属氧化物混相颜料的名称、组成和晶型列于表 11-41。

表 11-41 某些金属氧化物混相颜料名称和组成

名称	C.I.名称	C.I.号	示意化学式	晶型
钛镍黄	颜料黄 53	77788	(Ti,Sb,Ni)O ₂	金红石
钛镍黄	颜料黄 118	77894	(Ti,Sb,Ni)O ₂	金红石
钛铌镍黄	颜料黄 61	77895	(Ti,Nb,Ni)O ₂	金红石
钛铬黄	颜料棕 24	77310	(Ti,Sb,Cr)O ₂	金红石
钛铌铬黄	颜料棕 162	77896	(Ti,Nb,Cr)O ₂	金红石
钛铬黄	颜料棕 163	77897	(Ti,W,Cr)O ₂	金红石
钛锰棕	颜料黄 164	77899	(Ti,Sb,Mn)O ₂	金红石
钛铁棕	颜料黑 12	77543	Fe ₂ TiO ₄	尖晶石
铬铁锌棕	颜料棕 33	77503	(Zn,Fe)(Fe,Cr) ₂ O ₄	尖晶石
铬铁棕	/	/	(Fe,Cr) ₂ O ₃	刚玉
钴蓝	颜料蓝 28	77346	CoAl ₂ O ₄	尖晶石

铬钴蓝	颜料蓝 36	77343	$\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$	尖晶石
铬钴绿	颜料绿 26	77344	CoCr_2O_4	尖晶石
钛钴绿	颜料绿 50	77377	Co_2TiO_4	尖晶石
钛钴绿	颜料绿 50	77377	$(\text{Co,Ni,Zn})_2(\text{Ti,Al})\text{O}_4$	反尖晶石
铬铜黑	颜料黑 28	77428	CuCr_2O_4	尖晶石
铬铁铜黑	颜料黑 22	77429	$\text{Cu}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$	尖晶石
钴黑	/	/	$\text{Co}(\text{Fe,Cr})_7\text{O}_4$	尖晶石
锰紫	颜料紫 16	77742	$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$	

注： C.I.代表《Colour Index》。

近些年来，国外大力进行金属氧化物混相颜料品种的开发和性能的改进。例如，Degussa 开发了一系列的蓝色和绿色金属氧化物混相颜料，其中商品名为 Turquoise pigment 5500 的 $\text{TiO}_2\text{-CoO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{Li}_2\text{O}$ 青绿色金属氧化物混相颜料纯度高，耐热、耐候和耐旋光性好，且补全了该公司的蓝色和绿色金属氧化物混相颜料的色谱。该公司开发的新产品 5050、5100 和 5200 蓝色混相颜料(色相由浅绿到浅红)以及 6060 绿色混相颜料，与其对应的老产品相比，着色力和遮盖力大有改进，特别适用于伪装涂料。该公司还提出了用微胶囊表面处理的方法，生产具有改进的着色力和抗移性的钴蓝颜料。

BASF 改进了铬铁棕颜料的粒度、分散性和着色力，并简化了生产工艺，该公司还通过在钛铬黄中引入微量 MgO 进一步提高这种颜料的热稳定性。Engelhard 根据近年来人们不希望颜料中含有铈、铬等金属元素的愿望，提高用钨、钴、锂、铈取代钛铬黄中的铬和铈，生产浅黄色金红石型混相颜料，其中 TiO_2 占 40~55%，钨占 7~14%，钴占 0.4~5%，锂占 0.03~5%，铈占 0.1~0.2%。Bayer 也开发了一种性能得到改进的铬铁铜黑颜料。

日本有人将钛镍黄中的铈部分或全部用钨取代，使这种颜料的黄色更深些，并适量加入 ZrO_2 、 SiO_2 、 P_2O_5 等，促进颜料晶格形成，调节色调，提高明度等。ISK 开发成功超细金红石型混相颜料钛镍黄和钛铬黄，粒径 0.01~0.10 μm ，具有良好的随角异色效应。Dainichiseika Color & Chemicals 提出了分散性得到改进的铬钴蓝颜粒和透明钛钴蓝或钛钴绿，并且该公司还开发在功细粒径钴蓝。

总之，在无机彩色颜料方面，国外对金属氧化物混相颜料的科研和开发，是相当活跃的。

(2) 性能特点

金属氧化物混相颜料品种很多，其各自的性能也不尽相同。但就一般而言，这类颜料在性能上有许多共同的特点。

第一个特点是绝对无毒。尽管这类颜料含有被认为是有毒的金属元素，如铬、铈、镍、钴等，但由于在约 1000 下煅烧，所形成的颜料惰性很高，人体胃酸等体液无法使其溶解，因而不会中毒，这在强调工业卫生安全和环境保护的今天来说十分可贵。

第二个特点是它的耐候性、耐化学性和耐旋光性等耐久性都非常高，这也是由制造条件决定的，高温使它们变成了高惰性。正是这种超耐久性，使它们在现代超耐久型涂料中大有英雄用武之地。

第三个特点是耐热性很高，能耐几百度甚至上千度，这也是煅烧的结果。许多金属氧化物混相颜料是耐高温涂料的首选颜料。

第四个特点是经过不断的工艺改进，这类颜料与从前的陶瓷级颜料相比，颜料性能如粒度及粒度分布、分散性、遮盖力、吸油量等，都有重大改进。

正是这些难得的特点，便决定了这种颜料在现代涂料中的价值。

4. 金红石型混相颜料

(1) 制法和产品性能

金红石型混相颜料可分为钛镍黄、钛铬黄和钛锰棕。前两种是应用最广泛的金属氧化物混相颜料，而钛锰棕开发较晚，虽然可用于高档涂料中，但其当初开发的宗旨是为了于某些硬聚氯乙烯制品中代替一些含铁的棕色颜料，避免铁化合物对这种塑料的降解。

虽然金红石型混相颜料有的文献也以金属钛酸盐称呼，如钛镍黄称钛酸铈镍黄，钛铬黄称钛酸铈铬黄，钛锰棕称钛酸铈锰棕等，但它却不是金属盐类颜料，而是典型的混相氧化物颜料。

这三种颜料的制法也颇为相似：用 TiO_2 和氧化铈，加入产生发色离子的镍化合物、铬化合物和锰化合物，混合均匀，在约 1000 下煅烧。发色金属离子通过热扩散，进入金红石 TiO_2 的晶格中，部分占据了钛离子所占有的位置。加入铈的目的是为了使其在煅烧过程中变成五价离子，用以平衡发色金属离子如镍、铬和锰离子之间的化合价之差。也可以使用其它五价金属元素来平衡化合价，如钨、铈等，只要所加入的五价金属元素的离子尺寸与四价钛的离子尺寸没有明显的差异即可。

用铈代替铈可形成钛镍黄的一个变体-钛铈镍黄，即颜料黄 61(77895)；还可形成钛铬黄的一个变体-钛铈铬黄，即颜料黄 162(77896)；用钨代替铈，可形成钛铬黄的另一个变体-钛钨铬黄，即颜料黄 163(77897)。

金红石型混相颜料的性能如表 11-42 所示。

表 11-42 金红石型混相颜料性能

性能	钛镍黄	钛铬黄	钛锰棕
外观颜色	绿相黄色	红相黄色	棕色
平均粒径(μm)	0.5~1.5	0.5~1.0	0.6~0.9
吸油量(g/100 g)	12~20	11~17	14~20
密度(g/cm^3)	4.6~5.0	4.4~4.9	4.5~4.9
pH(10%浆液)	8.0	7.0	7.3
325 目筛余(%)	0.1	0.1	0.1
明度	良好	差些	良好
着色力	差些	差些	差些
遮盖力	优异	优异	优异
耐碱性/级	5	5	5
耐酸性/级	5	5	5
扩氧化性	优异	优异	优异
抗还原性	优异	优异	优异
分散性/级	5	优异	优异
耐热性/级	5	优异	优异
耐溶剂性(渗色)/级	5	5	5
耐旋光性/级	8	8	8
耐候性/级	7~8	7~8	7~8

(2) 产品牌号

为了增加颜料色谱范围,国外各大公司都生产几个牌号的金红石型混相颜料。

Shepherd 生产 3 个牌号的钛镍黄,即樱草黄 195、葵花黄 14、枫树黄 25,颜色为由浅到深的绿相黄色;3 个牌号的钛铬黄,即密金黄 193、密黄 29、金盏花黄 196,颜色为由浅到深的红相黄色;3 个牌号的钛锰棕,即肉桂棕 298、栗色棕 153、印度棕 221,颜色为由浅到深的棕色。

BASF 生产 2 个牌号的钛镍黄,分别为 Sicotan Yellow L1010 和 L1012;4 个牌号的钛铬黄,为 Sicotan Yellow L1910、L2010、L2011、L2110,颜色由浅而深排列。

Bayer 生产 2 个牌号的钛镍黄和 4 个牌号的钛铬黄,其颜色由浅到深排列。近来 Bayer 又推出了具有较高的着色力,改进了遮盖力和光泽的钛铬黄 Ligttfast Yellow 62R。Bayer 金红石型混相颜料的性能如表 11-43 所示。

表 11-43 Bayer 金红石型混相颜料性能

性能	钛镍黄		钛铬黄			
	7G	8G	3R	3R-L	5R	6R
晶型	金红石	金红石	金红石	金红石	金红石	金红石
吸油量(g/100 g)	17	16	20	22	17	15
振实密度(g/cm^3)	0.9~1.4	0.9~1.4	0.7~1.2	0.7~1.2	0.7~1.2	0.7~1.2
45 μm 筛余(最大,%)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
水溶性盐(最大,%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
灼烧减量(最大,%)	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0	1.0
pH	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9
密度(g/cm^3)	4.6	4.6	4.3	4.3	4.4	4.4
粒子形状	球形	球形	球形	球形	球形	球形
体积分布平均粒径(μm)	0.39	0.68	0.21	0.21	0.41	0.57

注: 1000 \times 30 min。

ISK 生产 3 个牌号的钛镍黄,即 Tipaque Yellow TY-50、TY-70 和 TY-70(S),以及 4 个牌号的钛铬黄,即 Tipaque Yellow TY-100、TY-150、TY-200、TY-300,颜色由浅至深排列。有关技术数据见表 11-44。

表 11-44 ISK 金红石型混相颜料性能

性能	钛镍黄			钛铬黄			
	TY-50	TY-70	TY-70(S)	TY-100	TY-150	TY-150	TY-300

晶型	金红石	金红石	金红石	金红石	金红石	金红石	金红石
颜色	柠檬黄	柠檬黄	柠檬黄	微红黄	微红黄	微红黄	微红黄
TiO ₂ 含量(%)	78	78	78	77	77	78	73
密度(g/cm ³)	4.4	4.4	4.4	4.2	4.3	4.3	4.3
吸油量(g/100 g)	17	11	11	15	13	10	12

(续)表 11-44 ISK 金红石型混相颜料性能

性能	钛镍黄			钛铬黄			
	TY-50	TY-70	TY-70(S)	TY-100	TY-150	TY-150	TY-300
325 目筛余(最大, %)	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
粒径(μm)	0.4	1.00	1.00	0.25	0.30	0.45	0.35
改性剂	无	无		Al	无	无	无

(3) 在涂料中的应用

钛镍黄和钛铬黄因着色力较低, 色度稍差, 故必须与适当的有机颜料配合例用。

由于无毒, 这两种黄色颜料与高性能有机颜料配合, 广泛用于代替铬酸铅颜料, 生产要求十分醒目的并且与人体经常接触的黄色出租汽车涂料、接送中小学校学生的学校大巴车涂料以及邮政设施涂料。美国政府禁止使用铬酸铅颜料配制交通运输工具涂料, 美国涂料生产商已用钛镍黄和钛铬黄与高级有机颜料配套, 生产无铅的黄色、橙色和红色涂料, 涂装卡车、越野车和大巴车。西方国家给这两种黄色颜料许多美好的名称, 如“的士黄”、“邮政黄”、“校车黄”等, 表 11-45 给出了一种的士黄颜料配方, 表 11-46 给出了一种校车黄颜料配方。

表 11-45 的士黄的一种颜料配方

颜料名称	牌号和生产商	组成(%)
钛铬黄	Lightfast Yellow 3R(Bayer)	40.40
有机黄	Sandorin Yellow 6GL(Sandoz)	39.40
钛镍黄	Lightfast Yellow 7G(Bayer)	20.20
合计		100.00

表 11-46 大巴校车黄的一种颜料配方

颜料名称	C.I. 颜料名称	组成(%)
钛铬黄	颜料棕 24	66.29
苯并咪唑酮绿黄	颜料黄 151	23.20
苯并咪唑酮橙	颜料橙 36	10.05
炭黑	颜料黑 7	0.01
合计		100.00

此外, 有些儿童玩具涂料和游乐园里的游艺器械以及公园等地的休闲设施等所用的涂料, 因经常与人体接触, 也要采用这种既无毒又耐晒的颜料着色。

迄今为此, 国外一般工业涂料很少用金属氧化物混相颜料, 这主要是因为这类颜料成本较高。但是, 现在许多外用工业涂料也需要无铅化, 这就为使用金红石型混相颜料开辟了新的市场。

目前国外粉末涂料还没有采用金红石型混相颜料, 但是随着粉末涂料应用领域向高保色性和高耐久性方向发展, 粉末涂料也会应用这类颜料。

卷材涂料一般用于涂装卷钢和卷铝外用建筑材料。这种外用建筑材料一般是一次性的, 不重涂, 经过长期(20 年左右)使用后便废弃不用。因此, 对这种涂料的关键要求是有长期耐久性, 包括长期保色性和耐化学性。由于承包商都有长期质量担保, 所以这种涂料不仅要有高性能的耐久树脂, 而且要采用耐久性好的金属氧化物混相颜料, 其中包括钛镍黄和钛铬黄。

发达国家临街高层建筑物的外墙涂料的再涂期一般为 15~20 年, 承包商必须保证在这期间涂膜不发生褪色、粉化、开裂、脱落等毛病, 为此, 除要求采用超耐久树脂和超耐久型钛白外, 还要求采用金属氧化物混相颜料, 特别是钛镍黄和钛铬黄。

美国运输部规定, 公路用的标志涂料必须采用不含铅的颜料。美国运输部规定的公路路标漆四种颜色配方(13415 黄、13507 黄、12243 橙和 11086 红)便采用钛镍黄和钛铬黄两种金红石型混相颜料, 其中 13415 黄和 11086 红的组成见表 11-47。

表 11-47 不含铅的路标漆颜色配方

颜色规格	颜料名称	组成(%)
------	------	-------

13415 黄	颜料棕 24(钛铬黄)	81.50
	颜料黄 151(苯并咪唑酮绿黄)	8.20
	颜料黄 53(钛镍黄)	5.50
	颜料黄 83(永固黄 HR)	4.80
	合计	100.00
11086 红	颜料紫 19(喹吡啶酮紫)	75.00
	颜料棕 24(钛铬黄)	15.00
	颜料黄 151(苯并咪唑酮绿黄)	10.00
	合计	100.00

5. 尖晶石型混相颜料

(1) 品种和性能

自然界存在的尖晶石为 $MgAl_2O_4$ ，它是无色的。若以 A 代表 2 价金属离子，B 代表 3 价金属离子，则尖晶石型结构可示为 AB_2O_4 ，而反尖晶石型结构为 $B(AB)O_4$ 。

假想尖晶石中的 Mg、Al 离子被 Co、Cr、Ni、Ti、Cu、Fe 等金属所取代，那么便形成了尖晶石型彩色混相颜料，其颜色有蓝色、绿色、棕色、黑色等。

由表 11-41 可知，尖晶石型混相颜料品种很多，商品颜料的品种牌号也很多。例如 Shepherd 生产近 20 个牌号，颜色从浅蓝到深蓝、从浅绿到深绿、从浅棕到深棕，以及两种黑色和两种紫色。Bayer 生产 5 个牌号的尖晶石型混相颜料：即耐光绿 5G，反尖晶石型，组成为 $(Co, Ni, Zn)_2(Ti, Al)O_4$ ，为一种钛钴绿；耐光蓝 4G，尖晶石型，组成为 $Co(Al, Cr)_2O_4$ ，为一种铬钴蓝；耐光蓝 100(颜料蓝 36, 77343)，尖晶石型，组成为 $Co(Al, Cr)_2O_4$ ，为一种中性蓝色的铬钴蓝；耐光蓝 2R(颜料蓝 28, 77346)，尖晶石型，组成为 $CoAl_2O_4$ ，为一种普通钴蓝；坚牢黑 100(颜料黑 22, 77429)，尖晶石型，组成为 $Cu(Cr, Fe)_2O_4$ ，为一种铬铁铜黑。

与金红石型混相颜料一样，尖晶石型混相颜料有时也有以盐的名称称呼，如称钴蓝为铝酸钴等。但 X 射线研究结果表明，它们不是盐类，而是混相的金属氧化物。

常用的尖晶石型混相颜料有钴蓝、钛钴绿、铬钴绿、铬铁棕、钛铁棕、铬铜黑等，其一般性能参数列于表 11-48。

表 11-48 几种尖晶石型混相颜料性能

性能	钴蓝	铬铁棕	铬钴绿	钛铁棕	钛钴绿	铬铜黑
外观颜色	蓝色	棕色	绿色	棕色	绿色	黑色
平均粒径(μm)	0.4~0.8	1.2~1.8	0.7~1.6	0.7~1.5	1.0~1.2	0.6~0.8
密度(g/cm^3)	4.2~4.6	4.1~4.9	4.7~5.5	4.0~5.2	4.1~5.0	5.3~5.6
吸油量($g/100 g$)	30~38	17~20	12~29	8~20	16~20	18~22
pH(10%浆液)	9.5	7.3	7.3~7.5	6.3~9.5	7.5~10.5	6.7
325 目筛余(%)	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
明度	良好	尚好	尚好	尚好	尚好	差些
着色力	尚可	差些	差些	差些	差些	差些
遮盖力	尚好	尚好	尚好	尚好	尚好	优异
耐酸性/级	5	5	5	5	优异	5
耐碱性/级	5	5	5	5	优异	5
耐氧化性	优异	优异	优异	优异	优异	5
耐还原性	优异	优异	优异	优异	优异	5
分散性	优异	优异	优异	优异	优异	优异
耐热性	优异	优异	优异	优异	优异	优异
耐溶剂性/级	5	5	5	5	5	5
耐旋光性/级	8	8	8	8	8	8
耐候性/级	7-8	7-8	7-8	7-8	7-8	8

从上表中可知，尖晶石型混相颜料在化学上呈惰性，它们不溶于水、酸和碱中，这是它们具有优异的耐 SO_2 性和耐水泥性的原因。由于具有耐有机化学品性，它们在很高的加工温度下也是绝对耐色移的。尖晶石型混相颜料在绝大多数应用系统中都具有优异的耐旋光性和耐候性，这种颜料可耐温度高达 1000。

虽然天然尖晶石的 Mohs 硬度达 7~8 级，但尖晶石型混相颜料并不难分散，因为颜料粒子的固有硬度(显微硬度)与颜料粒子群体的硬度是不同的概念。

(2) 常用品种介绍

钴蓝类颜料

尖晶石型混相颜料中, 钴蓝是一个古老的品种, 普通钴蓝的化学式为 $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 CoAl_2O_4 , 可以认为是尖晶石中的 Mg 被 Co 取代而致。它的一个变体是铬钴蓝, 化学式为 $2\text{CoO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 。它们都是用煅烧法制造的, 煅烧产物经粉碎达到规定的粒度后变成成品。

普通钴蓝具有带红相的亮蓝色或饱和的蓝色。由于折射率低, 故其散射力较低, 即在可见光谱的短波范围内和在近紫外光处有些透明。由于散射力低, 遮盖力也比较低, 普通钴蓝, 如 Bayer 的耐光蓝 2R, 遮盖力只有 R-KB-2 (Bayer 的金红石型钛白颜料) 的 50%。

在尖晶石晶格结构中由于 Cr 对 Al 的取代程序不同, 即 Cr: Al 的比例不同, 铬钴蓝的颜色可从中性蓝变为绿相蓝。Cr 的含量增大, 颜色饱和度则轻微下降, 但散射力提高, 从而导致遮盖力的提高。例如, Bayer 耐光蓝 100 (中性蓝) 的遮盖力是 R-KB-2 的 1.2 倍, 而绿相蓝的耐光蓝 4G, 遮盖力是 R-KB-2 的 2.75 倍。随着 Cr 含量的提高, 着色力也与遮盖力一样提高。

近年来, 为适应涂料的需要, 开发了几种精细品种的钴蓝和铬钴蓝。这些颜料的粒径都比较细, 水溶性盐含量比较低, 受控制的杂质元含量小。国外特别强调透明钴蓝的制备, 蓝色体现了清洁, 它象征着碧海和晴空, 所以是涂装设计人员所喜爱的颜色。由于钴蓝比较贵, 它们主要用于需要超耐久性的高档涂料中, 如建筑物的外墙涂料、外用卷材涂料、外用粉末涂料、高速公路指示牌用的涂料等。钴蓝颜料特别耐热, 所以凡应用体系需要在高温下加工, 或必须在高温下应用时, 也应用这种颜料。

与钴蓝颜料配合使用的涂料基料有氟烃树脂、有机硅聚酯、丙烯酸、改性丙烯酸、乙烯基塑溶胶等, 这种涂料可涂在钢材、铝材、硬纸板、混凝土墙面、石膏墙面等各种底材上。但据 Bayer 介绍, 该公司生产的 4G、100G、2R 三种钴蓝在用于含氯基料如聚氯乙烯或氯化胶的涂料着色时, 特别是以纯品应用时, 颜色会变暗, 因此要预先进行试验。

另外, 颜料蓝 28 没有像钛白或氧化铁颜料那样能屏蔽紫外线, 因此, 在对紫外线敏感的基料中, 或在耐性差的底材上涂刷的涂料中采用这种普通钴蓝时, 必须注意到这一点。如果颜色许可, 可与能吸收紫外线的颜料如钛白、氧化铁红或氧化铬绿混用。

钴蓝能被一些苛刻的涂料基料所润湿, 具有高度抗絮凝性和抗发花性, 这种良好的分散性有助于发展颜色强度和光泽。由于絮凝倾向低, 能迅速达到最终的颜色强度以及优异的耐性, 钴蓝类颜料即使进行相当大程度的冲淡, 也会成为理想的调色颜料, 主要作为调蓝剂。

钴绿类颜料

钴绿颜料可分为铬钴绿和钛钴绿。Bayer 生产的改性钴绿名叫耐光绿 5G, 它含有 Ti、Co、Ni、Zn、Al, 为反尖晶石型, 是一种特别明亮的钴绿, 其遮盖力较高, 是 R-KB-2 的 2.65 倍。

钴绿颜料在近红外区有比较高的反射率, 与植物叶绿素的反射性能相当, 再加上它呈绿色, 广泛的用于军事伪装涂料中。表 11-49 给出了美国联邦政府军用标准 Mil C-46168D 所推荐的伪装涂料的颜料配方, 所用的树脂基料为耐化学的双组分脂族聚氨酯。

像钴蓝类颜料一样, 钴绿类颜料即使进行相当大程度的冲淡, 也会成为理想的调色颜料, 主要是因为它们具有很低的絮凝倾向性。钴绿类颜料优异的耐候性、耐碱性和耐水泥性, 特别是它们用钛白进行相当大程度的冲淡时, 完全可适用于涂刷在石膏墙面、混凝土墙面或增强水泥板墙面等底材的溶剂型、乳液型或水玻璃型的外墙涂料中。

当然, 它们也可用于超耐久性的外用卷材涂料和工业涂料中, 具有优异的保色性。例如, 在用无油聚酯卷材涂料进行在工业大气条件下的耐候性试验中, 全色试板 10 年曝晒的色差 $\Delta E = 1.5$ (2 年 $\Delta E = 1.0$), 而用 R-KB-2 进行冲淡的试板 10 年曝晒 $\Delta E = 1.3$ (2 年 $\Delta E = 0.6$)。

表 11-49 伪装涂料的两种颜色配方(单位: %)

颜料名称和牌号	生产商	配方 1	配方 2
颜料绿 26, Grode V-12600	Ferro	41.8	40.0
颜料绿 17, G-8599	Harcros	54.0	45.8
颜料红 101, R-2199 D	Harcros	4.2	/
颜料棕 11, Mapico Tan 20	Laporte	/	14.0
颜料紫 23, 14-4006	Hoechst	0.0 ~ 0.1	0.2
合计		100.00	100.00

钴绿像其它的尖晶石型混相颜料一样, 也可用于粉末涂料中, 这不仅仅因为其耐热性好, 也由于它们具有良好的分散性, 很容易在粉末涂料的制造过程中达到均匀的颜色。

铬铜黑

黑色尖晶石型混相颜料又称尖晶石黑。铬铜黑是其代表, 其化学式可以写 CuCr_2O_4 , 有时也称亚铬酸铜黑, 但它不是盐类。也有改性的尖晶石黑, 如 Shepherd 生产的岩洞黑 242 含有 Fe、Ni、Cr、Mn 诸元素, 便是一种改性的尖晶石黑。Bayer 生产的铬铁铜黑, 化学式可表示为 $\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$, 是一种很强的中性黑颜料, 与钛白混合可产生带浅蓝相的灰颜色。

由于具有很低的絮凝倾向性，尖晶石黑能迅速达到最终的颜色强度以及优异的耐性，尖晶石黑即使进行相当大程度的冲淡，也能成为理想的调色颜料，主要用于调制纯白色调。由于耐热性高，化学惰性好，尖晶石黑主要用于有长期质量担保的高档外用涂料，如卷材涂料、工业涂料等，主要用于调节涂料的颜色。它们也与白色颜料一起使用，以拼成各种不同的灰色。此外，尖晶石黑作为一种调色剂，少量加入白色颜料中，主要目的是防止白色涂膜出现任何程度的黄色相。它还用于与其它颜料的混拼，以达到规定的色相和/或色度。

尖晶石黑的另一大用途是生产耐高温涂料，用以涂装食品烧烤架和燃木炉具，以及汽车回气管等。这种耐高温涂料要求能耐 500 以上的高温，所用的树脂为 Dow Corning 806A，840、805 等。表 11-50 给出了几种耐高温涂料配方。

表 11-50 几种耐高温涂料的配方

原料名称及牌号	黑色高温	黑色烘烤	烧烤架
颜料黑 28, Geode F-2302	239.6		
颜料黑 Geode26 F-6331		124.3	
颜料黑 Geode F-6279			194.0
云母粉, Mica C-3000	163.9	218.9	
Syloid 74	28.3	54.7	
氧化铝			140.7
Bemtone 38			5.4

(续)表 11-50 几种耐高温涂料的配方

原料名称及牌号	黑色高温	黑色烘烤	烧烤架
正丁醇			90.5
二甲苯	170.6		
甲苯	58.1		
辛酸锌			5.4
806A 树脂(50%)	527.6		646.4
840 树脂(50%)		684.0	
510 液体(500 CPS)			7.6
合计	1130.0	1140.0	1090.0

其它

铬铁棕(颜料棕 33)和钛铁棕(颜料黑 12)这两种棕色尖晶石型混相颜料与其它金属氧化物混相颜料具有相似的性能，主要用于要求特定颜色的高档涂料中。它们在涂料中的消费量比金红石型混相颜料或其它尖晶石型混相颜料要小得多，特别是铬铁棕。

金属氧化物混相颜料由于与安全耐久相联系，所以已成为当今重要的无机彩色颜料，市场潜力很大。我国至今还没有商品化的金属氧化物混相颜料，目前卷钢涂料等所用的这类原料大都进口，价格昂贵。随着我国超耐久型建筑涂料和外用卷材涂料市场的不断扩大，我国是这类颜料的一个潜在市场，国外生产商正在开拓我国的这类颜料市场。这类颜料的制造技术并不太复杂，所用原料国内都有，我国颜料厂家应着手制造这种符合现代潮流的彩色颜料。

六、效应颜料

1. 定义

效应颜料是随角异色效应颜料的简称，系指在其应用系统如涂膜中能产生随角异色效应的颜料。含有效应颜料因而能产生随角异色的涂料，称为效应涂料，国内通常称为金属闪光漆。

所谓随角异色效应，是指含有效应颜料和其它透明度较大的彩色颜料的涂膜，随观察角度的不同而能闪现出不同明度、饱和度、色调甚至颜色的一种光学现象，是由效应颜料对入射光的不同散射和反射方式引起的。

当几乎垂直于涂膜观察时，涂膜显示出较强的面色，也称正视色；当几乎平行于涂膜观察时，涂膜闪现掠色，通常它是面色的补色；当视角位于上述两个极端位置之间的任一角度时，涂膜闪现出视色。

在英文当中，用于描述涂膜颜色随观察角度之不同而改变的这种光学现象的词汇很多，在早期，当仅利用铝粉颜料作效应颜料时，常用 flop、two-tone 或 metallic travel 来描述随角异色现象，这三个词汇是可以互相替代的。

随后，当珠光颜料被用作效应颜料时，又增加了用 two-color 一词来描述随角异色现象。在干涉型珠光颜料上再包覆一层

能吸收某些波长光线的透明彩色颜料如透明氧化铁红时,便形成一种所谓组合颜料。含有这种组合效应颜料的涂膜,在正视或侧视时不仅可看到颜色在明度或饱和度上或色调上的差异,而且会看到真正不同的颜色。这是由于颜料对入射光同时产生干涉和吸收造成的。这就是所谓 two-color 效应。

另外,在干涉型银白色珠光颜料应用系统中加入一定量的能吸收某种波长光线的一种彩色颜料,如 BON Red(3-羟基-2-萘甲酸红)有机颜料时,由于两种颜料的色产生加色法混合,也能产生 two-color 效应。

这种 two-color 效应与用于描述铝粉颜料随角异色效应的 two-tone 效应在程度上是有差异的。目前国内中文文献一般将 two-tone effect 译为“双色效应”,还没有见到对 two-color effect 的译法,通常认为 two-color effect 应译为“双色调效应”。

超细透明 TiO₂ 这种新一代效应颜料的出现并获得实际应用,又出现了用 flip-flop 一词来描述随角异色效应,该词是目前用于描述随角异色效应最普遍的词汇,它不仅描述颜色随角度而变化的现象,而且重在描述这种变化的颜色神秘莫测性和微妙性。

我国称随角异色效应为闪光效应,其实,效应涂膜闪现的不仅是光线的强弱,更主要的是颜色的变化,所以称为随角异色效应比较合适。自 90 年代初提出用随角异色这一术语来描述 flip-flop 这一光学现象后,很快得到我国涂料行业的认同。

2. 效应颜料种类

据 BASF 汽车配色专家 Sol Panush(是他最早把珠光颜料和超细 TiO₂ 颜料用于汽车效应涂料中)的说法,效应颜料可分为三部分:一是金属片状颜料,如铝粉,可称为第一代效应颜料;二是似金属片状颜料,如珠光颜料、片状钛钨菁、云母氧化铁、石墨片、二硫化铝等,主要是云母系珠光颜料,可称为效应颜料;三是超细透明金属氧化物,如超细 TiO₂、超细 MgO、超细 Sb₂O₃、超细 BaSO₄、超细 ZnO 等,其中超细 TiO₂ 已达实用化,可称为第三代效应颜料。

此外,根据酞菁蓝颜料正视色为绿色调的蓝色,掠视色为带红色调的蓝色这一特点,BASF 于 1988 年开发成功系列酞菁蓝效应颜料,商品名为 Paliocrom,其中一种蓝色颜料为 Paliocrom Blue Gold L5000,其颜色变化范围从栗色到蓝色。

BASF 另外一种商品名叫做 Paliocrom Gold 的效应颜料于 1991 年开始生产。这种颜料是由在细片状铝粉上沉积一层透明的赤铁矿型氧化铁而形成的。当光线照射在这种颜料上时,有些光被表面沉积膜反射,有些光从下面的铝表面上被反射,有些光被吸收。结果,便产生了一种金属色光,其颜色随视角而变化。除金色外,还有其它颜色的品种。

另外,在北美汽车涂料中,还有采用石墨片、云母氧化铁、二硫化铝等效应颜料,与云母系珠光颜料配套应用。

3. 应用进展

效应颜料最重要的用户是汽车工业,正是效应颜料这种变化莫测的诱人色彩,使轿车不仅成为一种先进的交通工具,而且也成为一种艺术品,受到人们的青睐。

据介绍,自本世纪 40 年代铝粉颜料被用于汽车工业以来,一直没有中断过,而且用量逐年增加。到 60 年代开始大发展。到 80 年代,美国已有 2/3 的轿车、德国有 1/2 的轿车,涂覆含有铝粉和透明彩色颜料的效应涂料。90 年代初,欧洲和北美有 60~80% 的轿车,世界有大约 1/2 以上的轿车采用这种含有铝粉颜料的涂料进行涂装。

另据报道,1979 年美国福特汽车公司(Ford)首次采用 The Meal 公司生产的外用虹彩型(Exterior Hi-Lite 型)云母系珠光颜料,配成“松针乳光”的绿色效应涂料,并成功地用以涂覆轿车,在汽车涂装业获得了新的工业性突破。接着,GM 也配成了三种颜色效应涂料,涂装在它的名牌轿车上。自此以后,到 1991 年,仅 10 年工夫,在美国 700 万辆汽车中有 36%、在欧洲 1300 万辆中有 14%、在日本 950 万辆中有 25%,采用这种效应涂料涂装,通常是与铝粉颜料配套应用。

Sol Panush 在 1985 年开始研究将超细透明 TiO₂ 颜料作为新一代效应颜料用于汽车面漆中,以产生随角异色效应和乳光效应,并于 1987 年在汽车工业中开始应用,1988 年取得了美国和欧洲专利权。1989 年,Ford 首次生产出用超细 TiO₂ 配制的一种颜色的汽车面漆涂装的轿车,1990 年该公司又配制成四种颜色。到 1991 年,全世界便有 11 种含超细 TiO₂ 的效应涂料问世,一些著名的汽车生产商如 Ford、DaimlerChrysler、Toyota、Mazda 等,率先采用这种涂料涂装高级名牌轿车。这在汽车涂装业来说是继采用珠光颜料后的又一大实质性的突破。

据 BASF 预测,到 2000 年,世界大约有 40% 新车将要采用效应颜料涂装。该公司看好了这一市场,于 1994 年投资 6000 万马克,在德国建成了两座效应颜料工厂(生产能力 600 吨/年),生产该公司开发的效应颜料。

本文拟对三种主要效应颜料的进展,做概要介绍。

(1) 铝粉颜料

铝粉颜料(金属颜料 1,77000)是以高纯度(99.3~99.97%)金属铝为原料,用湿法球磨工艺生产的片状金属颜料,目前已有球形铝粉颜料问世。

根据在涂膜中的分布形式不同,铝粉颜料可分为浮型(叶展型)和非浮型。浮型铝粉在湿法球磨制造工艺中采用脂肪酸作润滑剂,这种饱和脂肪酸被吸附在铝粉表面上,产生疏水和亲油性,当加入到涂料中并形成涂膜时,由于溶剂挥发,使其上浮,并平行于底材分布于涂膜表面,形成连续的金属保护层。浮型铝粉的这种漂浮现象是由表面张力、溶剂挥发、对流运动和涂料粘度所决定的。

非浮型铝粉在湿法球磨制造工艺中采用油酸为润滑剂,因此,它在涂膜中均匀地平行排列于整个涂膜中。尽管叫非浮型铝粉颜料,它还是有着足够的漂浮性。

性能

铝粉颜料的特点在于它的片状结构，正是这种片状结构，当它们平行于底材排列于涂膜中时，外观可有平光、银白到像镀铬膜一样的高亮度(浮型)，或者可显现出金属质感或多色效应，并具有不同程度的闪烁性和色彩变化(非浮型)。铝粉颜料的片状粒子尺寸取决于品种和牌号，一般其厚度为 0.1~2.0 μm，直径为 0.5~200 μm。

据报道，铝粉颜料在一般保护性涂膜中可均匀平行排列达 12 层之多，片与片之间又被基料所封闭，这样的涂膜结构完全可屏蔽外界气体、水分、光线等对底材的侵蚀，因而具有持久的保护作用。

铝粉颜料像其基体金属一样是不透明的，对可见光、红外光和紫外光都有很高的反射率。用含铝粉颜料的涂料遮盖的底材，其全反射率高达 75~80%，这对于保温、隔热作用是十分有利的。

正因为它不透明，而且本色呈灰色，所以它具有很大程度的减色效应，能使加入的透明彩色颜料的颜色因饱和度下降而发灰发暗。这一点是它无法与用透明云母片生产的珠光颜料相比拟的，由于不透明，光线不能发生透射，因此不能像珠光颜料那样给人以颜色深度的感觉。

铝粉颜料的粒度和粒度分布对颜色、遮盖力、随角异色效应和光泽有着重大的影响，因此，在制造过程中对其粒度和粒度分布的控制极其严格。

表征浮型铝粉颜料粒度、比表面积和相对遮盖力的一个重要质量指标是水面覆盖力，系指单位质量的浮型铝粉以单片形式漂浮于水面上所能覆盖的面积，以 cm^2/g 表示之。典型的各种浮型铝粉颜料的水面覆盖力为 5,000~35,000 cm^2/g ，其值越低，说明铝粉的粒径越粗。

表征浮型铝粉颜料漂浮性的一个重要质量指标是漂浮力，系指将其加入能形成涂膜的漆料中时，能漂浮在漆料所形成的涂膜表面上，并且随着涂膜中溶剂的蒸发和粘度的增高而固着在涂膜表面上的能力，用%表示。美国 ASTM D 480 规定用调刀法测定之，故又称调刀法漂浮力。典型浮型铝粉浆的调刀法漂浮力为 55~65%，而有些所谓超浮型铝粉浆此值可达 90~100%。超浮型铝粉颜料往往在加量较少的情况下，可产生改进的美学效果，延长漂浮稳定性，使漆料增加粘度以及使涂膜外观良好等。

非浮型铝粉颜料因具有遮盖力(着色力)、颜色、闪烁性、随角异色效应、鲜映性(DOI)、光泽而使涂膜产生美学效果，这几种性能在很大程度上取决于颜料粒度和粒度分布。比如，随着粒径之变大，鲜映性和光泽下降，随角异色性提高，遮盖力下降，颜色变浅。因此，要严格控制粒度，以产生所需要的性能。

品种牌号

前已提到，铝粉颜料可分为浮型和非浮型两大类，每大类又有浆状和干粉状，再将各类铝粉颜料按粒度(细度)和用途分类，则可分成许多品种牌号。

多品种和多牌号的生产和供货是国外各大铝粉颜料生产商的共同特点。例如，Silberline 有 3,000 多个牌号的铝粉浆和干粉，日本东洋铝株式会社生产浮型、非浮型、脱浮型、水性浮性、水性非浮性等浆状和干粉近 110 个牌号，其它大型公司如德国的 Eckart-Werke，美国的 Alcan、Alcoa 和 U.S. Bronze 等，也生产供各种用途的众多牌号的铝粉颜料。

这些大公司的产品品种构成中，除生产普通的浮型和非浮型产品外，还生产耐碱型铝粉颜料、闪烁性和随角异色性强的铝粉颜料以及水性铝粉颜料，有的公司还生产供粉末涂料用的铝粉颜料等。

耐酸型铝粉颜料是用纯度为 99.7%的铝材制造的，而一般铝粉颜料所用的铝材纯度仅为 99.5~99.7%。因此，这种铝材颜料具有优异的耐酸碱性，特别是耐大气中的 SO_2 (酸雨)性，适合于轿车面漆的需要。耐酸型铝粉颜料都是非浮型的。

闪烁性强和随角异色效应高的铝粉颜料，一般是通过严格控制粒度和粒度分布以及粒子形状和粒子表面平整度而制成的，都是非浮型产品，如 Silberline 的 Sparkle Silver 系列、Extra Sparkle Sphers 系列和 Sparkle Silver Premier 系列，Eckart-Werke 的 Stapa Metallux 系列，日本东洋铝株式会社的 Alpaste MG 系列等。

粒子较大的铝粉颜料一般明度高，闪烁感强，有较高的随角异色效应，但遮盖力下降，涂膜的镜面光泽和鲜映性不高。因此，在轿车面漆中，一般多选用中细等级的粒度，以求性能的均衡，这势必会牺牲一些随角异色效应。为解决这一矛盾，一般多采用提高中细粒度铝粉颜料粒子表面的平整度和控制粒度分布的方法。例如，Silberline 前几年推出 Sparkle Silver Premier 系列(SSP 系列)的所谓“银元型”(Silver dollar)铝粉颜料，其粒子像银元一样呈圆型，边缘整齐，表面光滑，粒度分布狭窄，尤其没有过多过细的级分。而 Sparkle Silver 系列的粒子像玉米片一样，边缘参差不齐，且粒度分布宽，特别是细级分量太大。Eckart-Werke 近期推出了粒子呈圆形、粒度分布好、具有优异的遮盖力、闪烁性和随角异色性，可适用于水性涂料系统的铝粉颜料，商品名为 Stapa Metallux 2196。

现代铝粉颜料生产商都将随角异色效应强的颜料做成耐酸级的，供轿车等外用型效应涂料使用。Silberline 推出耐酸型的 Sparkle Silver 系列铝粉共 19 个牌号，包括在汽车工业中被经常应用的 SS 5242AR。

水性涂料的发展要求生产商提供能耐水的铝粉颜料。近年来，各大公司都上市了水性铝粉颜料，如 Silberline 的 Aquapaste 水性抗氧化系列(有 13 个牌号)、Hydropaste 水分散型系列和 Aquavex 系列，Eckart-Werke 的 Stapa Hydrolac 系列、Stapa Hhydroxal 系列(不含矿物油)和 Stapa Hydrolux 系列(粒子经表面处理)，奥地利 Benda Lutz 的 Blitz-Hydrostab 系列，日本东洋铝株式会社也生产 6 个浮型和非浮型水性铝粉颜料。据预测，将会有有用高分子聚合物包膜的水性铝粉颜料问世。生产水性铝粉颜料的方法较多，大都是在铝粉粒子上形成无机或有机包膜，防止铝与水发生反应生成氢气。

粉末涂料的广泛应用以及其独特的制造工艺要求采用特种铝粉颜料。德国 Eckart-Werke 可向粉末涂料制造业提供各种铝粉颜料，其中包括 Standart 铝粉 PC(浮型)、Standart 铝粉 PCR(非浮型)和 Sandart 铝粉 PCA，其中 PCA 经过高分子有机物表面处理，于 1993 年推出。Silberline 声称它的铝粉颜料已成功地用于粉末涂料中。这种铝粉颜料可在粉末挤出或粉碎之前加入树脂中(熔体挤出工艺)，或在挤出或粉碎之后用干混合法加入(干混工艺)。由于片状颜料不能在高剪切力下研磨，故干混工艺是可

取的。

此外，国外生产商正在探索彩色铝粉颜料、紫外光固化系统应用的铝粉颜料、用于汽车涂料中的球形铝粉颜料等新一代铝粉颜料。

在涂料中的应用

经过 100 多年不间断的拓展，铝粉颜料获得了广泛的应用，主要应用领域是涂料、塑料和印刷油墨。推动铝粉颜料向前发展的最主要的应用领域是涂料工业，特别是汽车涂料。铝粉颜料用量最大的三种涂料是：屋顶涂料(增加美观性，因反射紫外线和红外线能力强而延长涂料寿命，多用浮型铝粉颜料)、保护涂料(利用铝粉颜料的片状结构起屏蔽作用，保护钢结构，可用浮型铝粉颜料，也可用非浮型铝粉颜料)、装饰性涂料(利用其随角异色等光学效应，采用非浮型铝粉颜料)。

采用铝粉颜料可配制汽车配件涂料、罐听涂料、卷材涂料、一般工业涂料、海洋涂料、粉末涂料、保护涂料、屋顶涂料、汽车涂料、汽车修补涂料等众多涂料，不同用途的涂料对铝粉颜料的要求是不一样的。对于应用于海洋涂料、屋顶涂料、保护涂料的铝粉颜料，要求具有对光和热的高反射性和耐腐蚀性；对于应用于罐听涂料和对于应用于食品包装用的卷材涂料的铝粉颜料，要求具有安全无毒性；对于应用于粉末涂料中的铝粉颜料，要求能承受挤出操作；对于汽车涂料、建筑装饰和其它装饰用的卷材以及一般工业涂料，则要求铝粉颜料具有较强的闪烁性、随角异色性和耐候(耐酸)性。

铝粉颜料用量增长最快的用户是汽车工业，用于生产 OEM 汽车涂料和汽车修补涂料。随角异色汽车涂料发展很快，从早期的单层涂膜系统发展到底色漆-罩光面漆系统；为符合环保法规的要求，从低固体分发展到中、高固体分，从油性基料发展到水性基料；为提高装饰性，从单纯用铝粉颜料加透明彩色颜料系统，发展到铝粉颜料与珠光颜料或/和透明 TiO₂ 颜料配套(也需要再加入其它透明彩色颜料)使用。所有这些进展，都促进了铝粉颜料性能的提高。

Silberline 为汽车工业(OEM 汽车涂料、汽车修补涂料和汽车附件)提供了诸如 Sparkle Silver、Sparkle Silver Premier 和 Extra Sparkle Spheres 等系列的溶剂型铝粉颜料，也提供了 Aqua Paste 和 Hydropaste 系列水性铝粉颜料。Eckart-Werke 提供了 Stapa Metallic、Stapa Mobilux 和 Stapa Metallux 系列溶剂型铝粉颜料，以及 Stapa Hydrolac、Stapa Hydroxal 和 Stapa Hydrolux 系列水性铝粉颜料。

由于片状铝粉颜料自身的一些特点，在应用时要对拼色颜料、基料、溶剂、催干剂分散工艺和施工工艺进行认真的选择。许多常用的涂料基料如油性清漆基料、丙烯酸酯、醇酸、环氧、聚氨酯和水性基料，都可应用浮型和非浮型铝粉颜料。当今的汽车效应涂料主要采用氨基醇酸、氨基丙烯酸、聚酯和聚氨酯基料；汽车修补效应涂料主要采用硝化纤维素、丙烯酸和双组分聚氨酯为基料。铝是两性金属，因此基料的酸值应在 7 以下。

非浮性铝粉颜料可广泛采用极性和非极性溶剂，如脂族或芳族烃类、酯类(如乙酸丁酯)、酮类(如甲乙酮、甲基异丁基酮)、醇类(如丁醇)。而浮型铝粉颜料只能用非极性溶剂，而且最好是高表面张力(至少为 2.7×10^{-4} N/cm)的脂族或芳族溶剂，特别是石油溶剂油、二甲苯、甲苯和高闪点的石脑油，因为它们能促进优异的漂浮性。相反，醇类和酮类极性溶剂将会与铝粉表面上的脂肪酸润滑剂反应，使其漂浮性下降。为防止水分与铝反应生成氢气而造成涨听效应，应严格控制涂料中的水分，使其在 0.15 以下。对于水性系统，可选用水、醇、丁二醇以及其它可与水兼容的溶剂，含氯的溶剂不适用于任何铝粉颜料。

当一种含铝粉颜料的涂料系统要用金属催干剂时，对浮型铝粉颜料而言，只有那些不会与铝粉表面上的脂肪酸反应的催干剂方可应用，建议选用钴、锆、锰催干剂。

只有良好的分散，含铝粉颜料的效应涂料才能达到预期的光泽、闪烁性、明亮度、遮盖力和着色力、随角异色性、鲜映性、漂浮性等性能。

铝粉粒子易弯曲和破碎，不应采用高剪切力的分散手段，最好采用预分散的方式，即先在一种溶剂或几种溶剂混合物中以铝粉浆与溶剂之比为 1:1 或 1:2 的比例，将溶剂缓慢加入铝粉浆中，加完后再搅拌 10~20 min。在系统中加入润滑剂或分散剂，有助于铝粉颜料的分散。

(2) 珠光颜料

顾名思义，凡能焕发出柔和的珍珠光泽的颜料，称为珠光颜料。这种柔和、深邃、带有虹彩般的光泽，是入射光在具有不同折射率的多层片状体中经过多重反射、折射和透射作用产生的。珠光颜料是美化人类生活的一种重要效应颜料，很早以来便用于化妆品、塑料、涂料、油墨、皮革等与人类生活密切相关的制品中，特别是在 1979 年成功的应用于涂装高级轿车之后，获得了长足的进展，成为汽车面漆中应用最广泛的颜料之一。目前，世界消费量在 10,000 吨/年以上，20 世纪 90 年代以每年 4% 的速度递增。美国 1991 年云母系珠光颜料年消费量为 6,000 吨，并以每年 3% 递增。

世界只有少数几家公司生产这种附加价值甚高的颜料，主要生产商是 Merck(在北美生产的产品商标为 Afflair)和 The Mearl，此外还有芬兰的 Kemira(云母系)、日本的 Tayca(云母系)、德国的 Josef Jaeger(碱式碳酸铅)、英国的 May & Baker(氢氧化铋)和美国的 Van Dyk Division(云母系和氢氧化铋)。

我国珠光颜料科研和生产起步较晚(80 年代中期)，但目前生产厂家众多，比较有名气的是广东汕头市龙华珠光颜料厂，它的产品(银白色类 1000 系列、虹彩色类 2000 系列、金属类 3000 系列，还有高耐候性汽车面漆级金红石型珠光颜料以及导电云母粉)被中国涂料工业协会首批向消费者推荐。另一家比较有名气的是常州华珠颜料有限公司(化工部常州涂料化工研究院华珠颜料厂)，它生产银白 B 系列、彩虹 G 系列、金色 H 系列和金色 F 系列珠光颜料。

珠光颜料种类

珠光颜料种类较多。天然珠光颜料又称为“珍珠精”，1656 年便开始从鱼鳞中提取，组成为鸟嘌呤，其珠光光泽优异、无

毒，是高级化妆品原料。由于物理力学性能差和成本极高，不适用于工业应用，目前只有 Merck 和 The Mearls 生产(商标为 Mearlmaid)，主要供高级化妆品应用，价格昂贵。

早期人工合成的珠光颜料有氯化汞(20 年代)、碱式碳酸铅(30 年代)、磷酸氢铅(40 年代)和氯化铋(60 年代)。氯化汞和磷酸氢铅因颜料性能差且有有毒而被淘汰。

碱式碳酸铅于 50 年代初工业化，产品的旋光性能非常好，但因物理和化学性能差，再加上有毒等因素，限制了它的广泛应用。为了降低毒性，可制成致密包覆型的。目前世界上只有 Merck(商品名为 Iriodin P)和 Josef Jaeger 生产。

氯化铋(BiCl)是一种密度特大(7.72)且只能以浆状供货的珠光颜料。通过严格控制晶体生长，可产生极明亮的珠光效应，也可制成具有柔和的缎光光泽，但它在紫外光照射下会变暗(不耐光)，故许多商品等级的产品中都加有紫外光吸收剂。近年来用途开始增大，主要用于需要有优异的金属般的明亮度的场合。目前生产这种珠光颜料的厂家较多，Merck 在美国的子公司 Rona Pearl 生产的产品商品名为 Biron 和 Mibiron(用以包覆云母的产品)；The Mearl 的产品商标为 Mearlite。此外，May & Baker 和 Van Dyk Division 也生产这种珠光颜料。

The Mearl 生产的氯化铋有 9 个牌号，其中近年来开发的新产品有 4 个。这其中水性品种 Mearlite Ultra Bright UWA 不含紫外光吸收剂，可供大多数水性涂料和水性印刷油墨用。较早的一个 Mearlite G GPN 加有紫外光吸收剂，具有缎光光泽，广泛用于木材家具涂装，以显现出天然木纹的纹理和提高光泽。该公司申请了耐水级氯化铋的制备专利，用水合氧化铋包膜，在水性丙烯酸涂料中具有良好的耐候性。

60 年代，DuPont 发明了云母系珠光颜料，由于它具有无毒性以及其它诸多优异的性能，很快被用户认可，使其它种类的珠光颜料处于濒临灭绝或处于微不足道的地位。

云母系珠光颜料

► 组成和颜色

云母系珠光颜料是在规定的三维几何尺寸(径厚比约 50)的透明云母片上沉积一层或多层具有高折射率并且也呈透明状态的珠光膜而成。珠光膜可为金属氧化物，如 TiO₂、Fe₂O₃、TiO₂-Cr₂O₃ 等，也可无机盐，如 FeTiO₃、Co₂TiO₄ 等，还可为有机颜料或染料以及炭黑等。珠光膜必须透明，它们大都是极细的纳米级粒子的致密排列，并且有很高的折射率，以便与云母形成折射率差。正是珠光膜的组成决定了珠光颜料所显现的颜色特性，最广泛应用的是 TiO₂，它实际是一种超细 TiO₂。当入射的白光在这种珠光颜料上时，它能以光波干涉的原理，将入射光分解为反射色光和投射色光(后者为前者的补色)，因此产生干涉色，所以珠光颜料又称为干涉型颜料。

对云母钛珠光颜料而言，只有 TiO₂ 珠光膜的厚度达到一定值时，才能产生可以觉察出来的干涉色。实践证明，当 TiO₂ 珠光膜的厚度在 100~140 nm 时，其反射色为银白色，在白背景色上几乎看不到透射色光。这一级别的珠光颜料称为银白色类，如 Merck 的 Iriodin 100 系列和相对应的外用耐久型 Iriodin 9100 WR 系列。随着 TiO₂ 珠光膜厚度的增大，除反射出不同的反射色光外，还透射出较强的透射色光，形成明显的干涉色。这种级别的云母钛珠光颜料便称为干涉型珠光颜料，因能焕发出像雨后彩虹那样的彩色光，故又称虹彩型珠光颜料，如 Merck 的 Iriodin 200 系列和相对应的外用耐久型 Iriodin 9100 WR 系列。云母钛珠光颜料的干涉色与 TiO₂ 珠光膜的厚度关系如表 11-51 所示。

表 11-51 云母钛珠光颜料光学厚度与干涉色

反射色	透射色	光学厚度(nm)	反射色	透射色	光学厚度(nm)
蓝相白	黄相白	100	品红色	绿色	250
黄相白	蓝相白	140	紫红色	黄绿色	280
金黄色	蓝色	200	蓝色	赭人色	310
金红色	蓝绿色	230	绿色	红色	370

在具有干涉色的云母钛珠光颜料上再沉积一层能吸收光的珠光膜如 Fe₂O₃，便形成所谓的“组合颜料”。这种组合颜料的颜色是由光线干涉和光线吸收共同作用而形成的，产生了各种各样的双颜色效应。这种加色性珠光颜料具有明亮的金色光，着色力强，遮盖力也得到改进，一般称为金色光泽珠光颜料，如 Merck 的 Iriodin 300 系列和相应的外用耐久型 Iriodin 9300 WR 系列。如果用 Cr₂O₃ 取代 Fe₂O₃，则形成蓝绿色的组合颜料，如 Merck 的 Iriodin400 系列和相应的外用耐久型 Iriodin 9400 WR 系列。

在组合珠光颜料中，还可用铁蓝、胭脂红代替 Fe₂O₃ 或 Cr₂O₃，形成不同颜色的珠光颜料。如果在组合珠光颜料中 TiO₂ 珠光膜上沉积的是一层颜色与反射色不同的透明吸收颜料，那么所形成的颜料便称为景泰蓝彩珠光颜料；如果在组合珠光颜料中 TiO₂ 珠光膜上沉积的是一层颜色与反射色相同的透明吸收颜料，那么所形成的颜料便称为双彩珠光颜料。

在云母片上沉积一层 Fe₂O₃ 珠光膜的珠光颜料，是介于透明珠光颜料和不透明金属片状颜料之间的一种颜料。其中的 Fe₂O₃ 既具有光干涉功能，又具有光吸收功能，从而使这种颜料具有明亮的铜色和青铜色金属外观，不透明性(遮盖力)也较高，一般称为金属光泽珠光颜料，如 Merck 的 Iriodin 500 系列和相应的外用耐久型 Iriodin 9500 系列。

Fe₂O₃-TiO₂-云母和 Cr₂O₃-TiO₂-云母组合珠光颜料以及 Fe₂O₃ 包膜的云母铁珠光颜料又称作彩色珠光颜料。

世界上另一个大型效应颜料生产商美国的 The Mearl 也生产范围广泛的各种牌号的云母系珠光颜料，其商标为 Mearlin。

► 粒径范围

在上述各种基本颜色的珠光颜料中，还可细分为不同粒度等级的品种。粒度对珠光颜料的性能是一个很重要的影响因素，因为它影响着颜料的遮盖力大小和珠光闪烁性强弱。

一般地说，云母系珠光颜料粒径越细，由于可供散射入射光线的边角增多，而使珠光颜料的遮盖力提高，这意味着颜料的透明度下降，结果珠光效果受到损害。粒径越粗，则正相反，即珠光效果越好，但遮盖力越来越不足。为了在珠光颜料性能上有所侧重，生产厂家对每种颜色珠光颜料产品都生产有一定粒度范围的产品，供用户选用。珠光颜料粒径与其性能的关系如表 11-52 所示。

表 11-52 珠光颜料粒径与外观性能

粒径范围(μm)	外观和性能
< 15	平光光泽，遮盖力良好
5 ~ 25	缎光光泽，遮盖力尚好
10 ~ 40	珠光光泽，遮盖力适度
30 ~ 100	闪烁珠光光泽，遮盖力低
20 ~ 200	闪烁性极强，遮盖力差

在汽车面漆中，常用 5 ~ 25 μm 和 10 ~ 40 μm 这两级，这两种粒径中等偏细的珠光颜料粒度分布范围窄，可使涂膜的光闪烁性、遮盖力和鲜映性有上等的配合。

► 技术进展

国外对珠光颜料的科研和开发的力度很大，开发的重点是提高珠光光泽和随角异色效应，改进以汽车面漆为主要服务对象的外用耐久型珠光颜料的耐候性，增加品种以扩大应用领域等。

具有金属质感的灰色至黑色是普及率很高的汽车颜色，世界范围内的普及率高达 20%以上，若包括银色在内，普及率在 30%以上。长期以来，都采用将炭黑加入到银白色珠光颜料、组合珠光颜料或 Fe₂O₃ 包膜的云母珠光颜料中的方法，以获得这种颜色的珠光颜料。炭黑用量以基料计为 0.5 ~ 1.0%，加入方式有：与云母钛颜料直接混合、将纳米级的炭黑沉积在 TiO₂ 珠光膜的上部、用共沉淀法均匀沉积在 TiO₂ 包膜内。

Merck 不久前成功开发了不用炭黑着色的新型灰色外观的珠光颜料，它们是将云母上的 Fe₂O₃-TiO₂ 包覆膜在高温下发生化学反应，变成银灰色 FeTiO₃(钛铁矿)或钛铁尖晶石(Fe₂TiO₄)而成。用将氧化铁包膜的云母珠光颜料中的 Fe₂O₃ 变成黑色的 Fe₃O₄(磁铁矿)的方法可得到具有金属质感的黑色云母系珠光颜料。这类灰色至黑色珠光颜料的性能优于用炭黑形成的灰色至黑色珠光颜料，特别是热稳定性高，对稀酸和碱稳定，是外用型涂料(特别是汽车涂料)的优异效应颜料。

一种新型 FeTiO₃ 包膜的云母的银灰色耐久型珠光颜料的商品名为 Iriodin 9602 Silver Grey WR-II，另一种为 Iriodin 9612 Silver Grey Finesatin WR-I，二者主要区别为粒度不同，前者为 10 ~ 40 μm，后者为 < 15 μm(闪细缎光)。

除上述途径之外，文献中还介绍了将云母钛珠光颜料进行还原，使 TiO₂ 珠光膜变成亚价态的 Ti_nO_{2n-1}，控制还原程度，便可制备不同色调和深度的黑色珠光颜料。日本几家公司曾发表过这方面的专利，将 TiO₂ 珠光膜在高温下与 NH₄ 反应，生成氮氧化钛(TiON)，也可产生类似金属的灰色到黑色珠光颜料。

另一项进展是用掺杂锡的氧化锡包覆云母，形成能导电的、明亮色彩的浅色珠光颜料，并有商品上市，如 Merck 的 140537L。The Mearl 还开发了不含锡的金红石型云母钛珠光颜料，主要供化妆品用，借以消除人们对锡化合物潜在毒性的担心。

日本丰田公司(Toyota)提出用于汽车面漆的新概念珠光颜料，它是由透明或半透明的片基(云母、玻璃片、二硫化铝、氧化亚铁和云母氧化铁等)和珠光膜例如 TiO₂、Fe₂O₃、Al(OH)₃、Cr(OH)₃ 等所构成。在珠光膜上，岛状分布有由金属或合金如银、金、铜、钨、钴、钛、锆、钽等组成的光散射点和光吸收点。当入射光照射时，不仅云母系珠光颜料本身，而且这些岛状分布的金属或合金微粒都产生反射、散射和干涉现象，形成各种色光的金属质感的珠光光泽。

默克公司(Merck)成功开发了由棒状云母颗粒制作的金红石型外用耐候级云母钛珠光颜料已上市，其商品名为 Iriodin 9223 Rutile Feinlila WR-II，具有很强的紫干涉色，粒径 5 ~ 25 μm。该公司还开发成功粉末涂料专用型珠光颜料，商品名为 PC-DE，适用于干混法加入粉末涂料中，没有通常在挤出机中加入珠光颜料时所遇到的困难。

Merck 近期开发出一组新型珠光颜料，其商品名为 Iriodin GP Pearls，特别适用于汽车效应涂料和工业涂料，它是由 TiO₂(产生干涉色)和钛酸钴(产生带绿色调的各种颜色)包覆云母片基制备的。

位于日本东京的两家公司 Topy 公司和日本光研工业公司联手，开发了以合成云母为基片的新型珠光颜料，没有由铁引起的变色问题，这是首次报道由人工合成云母系珠光颜料。

国外对外用耐久型珠光颜料的开发非常活跃，生产外用耐久型云母珠光颜料的主要途径有二：一是使 TiO₂ 珠光膜的晶型由锐钛型变成金红石型；二是通过表面处理使这种金红石型晶型稳定，消除其光化学活性。

► 性能和应用

云母系珠光颜料具有诱人的干涉色，优异的随角异色效应。与铝粉颜料相比，没有使其它透明颜料变暗的减色效应，相反，由于透明度高，有明显的加色效应。现在，几乎所有的具有金属质感的红色轿车面漆都用红色的珠光颜料来提高它的色度。在

汽车面漆中，它都是与铝粉颜料配合使用，以利用它的加色性，同时也为了克服珠光颜料遮盖力不强的毛病。它与其它效应颜料和众多的透明颜料或染料，能产生良好的协同效应，但是，它们不能与遮盖力高的颜料如 TiO₂、Fe₂O₃ 等颜料拼用，因为这要损失珠光光泽。由于补色的存在可能影响珠光效果，故虹彩色类珠光颜料之间不能混合使用。

银白色类云母钛珠光颜料与铝粉颜料和透明彩色颜料拼用时，具有能使涂膜颜色得以清洁的作用，即可起到提高颜色纯度的作用，并使涂膜具有单独用铝粉时所没有的柔和缎光光泽。

云母系珠光颜料耐酸、耐碱性好，耐旋光性也好，有些品牌耐候性很高并耐紫外光，因此完全可以外用，如用于彩色卷材涂料和汽车涂料等。云母系珠光颜料不自燃、不助燃，导电且不起电弧，无安全上的限制，在高频电场如微波炉中不带电。颜料的耐热性相当高，可达 800℃，适用于高温作业的场所。安全无毒使它们适用于任何与人体接触的物品中，如食品包装材料等。云母系珠光颜料在水性体系中分散性好，但是由于薄片状结构之特点，分散时要避免时间过长和剪切力过高。

云母系珠光颜料的主要应用领域是涂料、塑料和印刷油墨，化妆品也是其一个重要的应用领域。在涂料领域中，除随角异色汽车面漆外，还可以制造诸如自行车、摩托车、童车、建筑器件、家具、家庭用品、玩具、文具、化妆品容器、家用电器等产品的涂料。在随角异色效应汽车面漆中，珠光颜料可与铝粉颜料一起加入底色漆中，然后罩一道透明面漆。为了产生具有柔和闪烁和变化色彩的效果，即虹光或乳光效应，可采用三涂层系统：第一层涂膜为明度较高的底漆膜或称下中涂层，它在孟塞尔色度坐标卡上有 N-4 到 N-8 值；第二层是含有珠光颜料的中间层，也称干涉层涂膜，其颜基比为 0.06~0.13；第三层为透明清漆罩光层。

在涂料中，云母系珠光颜料的加量如下：汽车面漆为 5~10%，建材用涂料为 5~10%，粉末涂料为 2~7%，耐热涂料为 1~3%，塑料涂料为 5~10%。

用云母系珠光颜料制造的涂料，除可进行自干或烘干外，还可制成电子束固化或光固化的涂料。涂料可用喷枪涂覆，也可用静电喷涂，还可用浸涂。

超细 TiO₂

► 生产商及生产方法

超细 TiO₂ 粒径大约为普通颜料级 TiO₂ 粒径的 1/10 左右(10~50 nm)，对可见光没有散射性，因此没有遮盖力，故又称透明 TiO₂。超细 TiO₂ 的粒径范围与云母钛珠光颜料上的 TiO₂ 粒径相当，其最佳粒径便是能使紫外光(200~400 nm)充分散射的同时，能完全透射可见光的粒径范围。

70 年代末，Tayca 开发成功超细 TiO₂，1987 年美国用它配制随角异色汽车面漆获得成功之后，名声大振，许多 TiO₂ 生产商纷纷投入力量，进行产品开发。至今为止，除 Tayca(白色产品为 Teika MT 系列，彩色产品为 Teika CT 系列)外，ISK(Tipaue TTO 系列)、Kemira(UV-Titan 系列)、Tioxide(Tiosorb UF 系列)、Sachtleben(Hombitec 系列)、日本化学工业(STR 系列)、Titan Kogyo、Idemitsu(Clear Titan UV 系列)等公司，都参加了这一市场角逐。Degussa 很早便利用 TiCl₄ 气相水解法生产超细 TiO₂(商品名 P-25)，但它主要用作催化剂载体等。ISK 生产的超细 TiO₂ 见表 11-53。

表 11-53 ISK 的超细 TiO₂ 系列

牌号	晶型	TiO ₂ 含量(%)	表面处理剂	粒径(nm)	比表面积(m ² /g)	表面性质
TTO-55A	金红石	95~97	Al	30~50	35~45	亲水性
TTO-55B	金红石	90~93	Al	30~50	35~45	亲水性
TTO-55C	金红石	86~92	Al,硬脂酸	30~50	25~35	疏水性
TTO-55D	金红石	76~81	Al, Zr	30~50	65~80	亲水性
TT-55S	金红石	94~96	Al, 有机硅氧烷		30~40	疏水性
TTO-55N	金红石	96~99	无	30~50	35~40	亲水性
TTO-51A	金红石	76~82	Al	10~30	75~85	亲水性
TTO-51B	金红石	81~87	Al, 月桂酸	10~30	50~65	疏水性
TTO-51C	金红石	79~85	Al, 硬脂酸	10~30	50~60	疏水性
TTO-51D	金红石	65~75	Al, Zr, 月桂酸	10~30	70~80	疏水性
TTO-F-1	金红石	72~78	Al, Zr	30~50	75~90	亲水性
TTO-F-2	金红石	82~90	Al	30~50	34~42	亲水性

超细 TiO₂ 制法很多，有钛盐中和水解法、TiCl₄ 气相氧化法、钛酸钠中和法、钛醇盐(烷氧基钛)水解法、烷氧基钛气相分解法和 TiCl₄ 液水解法等。近年来，Tayca 推出了彩色超细 TiO₂，是在粒子表面上包覆 Al、Si、Fe(肤色)或者 Ni、Co、Ce、Cu、Cr、Mn、V、W(其它彩色)氧化物而成。ISK 也生产肤色超细 TiO₂，是含铁的品种。

► 性能特点

超细 TiO₂ 对可见光的透射能力很强，例如对 550 nm 的可见光透明度可达 90% 以上。但是，根据 Rayleigh 光散射理论，这种超细 TiO₂ 还是可以反射短波光如可见光中的蓝色光的。由于粒子附聚，以粉末状态存在的超细 TiO₂ 只能达到半透明状，具有带蓝色调的乳白色。改进分散性，达到理想的分散程度，是超细 TiO₂ 的最大研究课题之一。

由于粒子超细，单位体积或质量的超细 TiO₂ 粒子数众多，增加许多吸收或散射点，故超细 TiO₂ 比颜料级 TiO₂ 具有更大的紫外光屏蔽性。

超细 TiO₂ 商品以金红石型为多，但也有锐钛型(如 Sachtleben 的 Hombitec L5) 还有混晶型(如 Degussa 的 P-25)和无定型(如 Idemitsu 的 Clear Titan UV)。汽车面漆用的超细 TiO₂ 必须是经表面处理的金红石型，具有优异的耐候性。

作为一种基本晶型没有改变的 TiO₂，自然还具有 TiO₂ 颜料的许多特点如耐化学性、热稳定性(金红石型)，无毒性等。

作为一种效应颜料，超细 TiO₂ 只有与其它片状效应颜料如铝粉颜料和/或珠光颜料拼用时，才会产生随角异色性。与珠光颜料拼用，不会削弱而只会加强珠光颜料的干涉色。这种随角异色性带有乳光或虹光，是一种未曾有过的新感觉色光。在超细 TiO₂-铝粉颜料的最简单的模型(如涂膜)中，当入射光照射在这一模型上时，超细 TiO₂ 将可见光中波长较短的蓝色光散射出去，形成蓝色光的掠视光，而透射的波长较长的绿色光到红色光，被铝粉颜料所反射出去，形成金黄色的正视色。加有不同颜色的珠光颜料，可以改变这种典型的金黄色正视色。这种随角异色效应所显现的颜色的柔和变化，能随着汽车车身曲率的改变而变化，很适合当前国外流行的圆角度和流线型的新车型的需要。

► 应用

由于具有透明性和紫外光吸收(屏蔽)性，超细 TiO₂ 可用于护肤用品、食品包装材料、木材制品保护剂以及耐久型透明涂料中。但是，它的最重要的用途是作为效应颜料，用于随角异色效应汽车面漆中。汽车买主对汽车颜色的选择往往都倾向于十分保守的古板的金属灰色、金属银色、红色和白色，超细 TiO₂ 能使这些颜色增辉，因此受到汽车配色专家的偏爱。

前面业已提到，为使含有珠光颜料的汽车面漆能产生诱人的乳光效应，需要采用三涂层系统，因此涂装过程复杂，修补也比较困难。加入超细 TiO₂ 不仅可省去三涂层系统中的干涉层，而且修补也较容易，所产生的乳光效应更好。所用的超细 TiO₂ 最佳粒径为 20~30 nm，透明度最好为 8~10 级，紫外光吸收度量最好为 6 级左右，配套使用的铝粉颜料或珠光颜料应当是汽车级的。中涂漆中的透明彩色颜料是炭黑、北红、透铁红、透铁黄、酞菁蓝、酞菁绿、蒽啉啞黄、喹吖啞酮红、卡啉二恶嗪紫、阴丹士林蓝、黄烷土酮黄等。

表 11-54 给出了一种仅含有超细 TiO₂ 和铝粉颜料的随角异色效应汽车面漆的配方。

表 11-54 随角异色汽车面漆配方

原料	商品名	体积分数(%)	稀释剂	含量(%)	干基(%)	生产商
铝粉浆	SS5245-AR	62	芳族溶剂汽油	6.71	4.2	1
超细 TiO ₂	UV-Titan L530	100		1.00	1.0	2
增稠剂	Aerosil R812	100		1.00	1.0	3
乙酸丁酸纤维素	CAB 381.01	18	乙酸丁酯	55.43	10.0	4
聚酯树脂	Alftalat AN951	70	Solvesso 100	14.37	10.0	5
脲醛树脂	Resamin HF450	100		2.55	2.5	5
三聚氰胺树脂	Maprenal MF590	55	丁醇-2/二甲苯	4.63	2.5	5
芳族溶剂汽油	Shellsol A			10.92		6
丁二醇	Butyl Oxitol			0.67		6
豆油卵磷脂	Colorol	75	石油溶剂油	0.12	0.1	7
十氢化萘	Dekalin		1.56			8
硅油	Baysilon	10	二甲苯	1.04	0.1	9
合计				100	31.4	

含有透明颜料的超细 TiO₂ 的 3 种灰色和 2 种金色随角异色汽车面漆具有优异的乳光效应，其颜料组成见表 11-55。

目前我国生产的铝粉颜料和珠光颜料还尚未用于汽车面漆中，超细 TiO₂ 还处于开发阶段。将各种效应颜料加入到树脂中形成汽车面漆，这本身就是一个很大的课题，再加上我国效应颜料的质量，需要做更多的工作，我国随角异色汽车面漆的开发工作，任重而道远。但无论如何困难，这种体现现代汽车面漆新潮流的效应涂料，是必须攻破的，因为年产几百万辆轿车的时代正要到来，所需要大量的汽车效应涂料是不可能全部进口的。

表 11-55 加有彩色颜色料的汽车效应涂料颜料组成及颜色

	灰色 1	灰色 2	灰色 3	金色 1	金色 2
超细 TiO ₂	63.44	64.82	54.46	61.33	56.61
炭黑	2.53	/	13.65	/	2.15
北红	/	0.40	2.60	/	/
透铁红	/	/	/	5.78	12.41
合计	100	100	100	100	100
正视色	浅灰色金属外观	银色金属外观	棕色金属外观	浅金色金属外观	中深金色金属外观

闪视色	浅灰色金属外观	银色金属外观	棕色金属外观	浅金色金属外观	中金色金属外观
掠视色	蓝灰色陶瓷外观	浅紫色陶瓷外观	暗蓝色金属外观	灰色非金属外观	中金色陶瓷外观

七、防锈颜料

1. 定义和经济概况

金属腐蚀所造成的损失巨大，为了防止金属发生腐蚀，可采用多种多样的防腐蚀措施，如冶金学措施、生物学措施、电化学措施和涂料保护措施等。其中涂料保护措施应用最广，占被保护的金属表面的 80~90%。这是因为用涂料保护比较经济、适用性强，并能将保护与装饰等效果结合起来。

用于防止金属腐蚀的涂料叫防腐蚀涂料，其中起主要防腐蚀作用的是防锈颜料。防锈颜料种类很多，基本上可分为活性防锈颜料和惰性防锈颜料两大类。

所谓活性防锈颜料的品种很多，主要有铅系颜料(如红丹、碱式硅铬酸铅、碳氮化铅、高铅酸钙等)、铬酸盐颜料(如锌铬黄、锱铬黄、钡铬黄、钙铬黄等)、磷酸盐颜料、钼酸盐颜料、氧化锌、锌粉、偏硼酸钡等。属于惰性防锈颜料的品种相对较少，它们大都具有片状粒子结构，主要有云母氧化铁、不锈钢片、玻璃片、石墨片、云母片、片状铝粉颜料等。

当今，决定各种不同的防锈颜料消费量的主要因素是环保和工业卫生法规，其次才是颜料的性能价格和价格。当然，也与各个地区和国家使用防锈颜料的传统习惯有关。80 年代中期美国、英国和西欧大陆三个地区防锈颜料的消费量及品种结构如表 11-56 所示。从表中可以看出，尽管防锈性能优异，但由于有毒，80 年代红丹在美国市场上已寥寥无几，据报道，美国 1995 年已停止使用红丹。

表 11-56 80 年代中期防锈颜色料消费量

颜料名称	美国		西欧		英国	
	消费量(吨)	比重(%)	消费量(吨)	比重(%)	消费量(吨)	比重(%)
锌粉	27,000	60	17,600	38	2,250	13
铬酸锌	5,400	12	3,640	7	2,500	14
碱式硅铬酸铅	4,050	9				
铬酸锱	1,800	4	1,560	3		

(续)表 11-56 80 年代中期防锈颜色料消费量

颜料名称	美国		西欧		英国	
	消费量(吨)	比重(%)	消费量(吨)	比重(%)	消费量(吨)	比重(%)
磷酸锌	1,800	4	6,240	12	3,500	20
红丹	1,350	3	17,600	38	5,500	31
云母氧化铁					2,000	11
高铅酸钙					850	5
其它					900	6
合计					17,500	100

由于许多传统的防锈颜料因含有铅、六价铬等重金属而有毒，所以自 70 年代末以来，鉴于环保和工业卫生法规的不断强化，发达国家一直不间断地在开发无毒防锈颜料，并已取得进展，许多无毒防锈颜料产品问世，并获得工业应用。

2. 改性磷酸锌

磷酸锌是一种重要的防锈颜料，广泛用于保护钢结构。普遍磷酸锌因粒子大(12~20 μm)，粒子形状呈砖形，故防锈性能达不到传统的锌铬黄的水平。为了提高磷酸锌的防锈性能，开发了改性磷酸锌。

德国 Heubach 生产多种改性磷酸锌颜料，主要在粒度、粒度分布和化学组成上进行了改进。例如，Zinc Phosphate ZP-10 为微细级正磷酸锌，Heucophos ZPA、ZPO、ZMP、ZPZ 为第二代微细级正磷酸锌。ZPA 是一种碱式水合磷酸铝锌(铝改性)，在大多数漆基如醇酸、环氧(水性和溶剂型)、聚氨酯中有很好的防锈性能，应用广泛；ZPO 为有机物改性的碱式磷酸锌，其防锈性能好，适用于多种基料，特别是醇酸和环氧；ZMP 是一种碱式水合磷酸钼锌(钼改性)，在苯乙烯-丙烯酸乳液水性系统中有极好的防锈性能；ZPZ 为一种碱式水合磷酸锌，对未处理的铝材有良好的附着力，可用于环氧防腐涂料，还可用于水性系统，如水性醇酸和苯乙烯-丙烯酸乳液系统。Heubach 还推出了第三代改性聚磷酸锌，如 Heucophos ZAPP、ZCPP 等。表 11-57 给出了 ZMP、ZPA、ZPO 三种改性磷酸锌的性能。

表 11-57 Heubach 改性磷酸锌颜色料性能

性能	ZMP	ZPA	ZPO
----	-----	-----	-----

锌含量(以 Zn 计, %)	57	39	58
铝含量(以 Al 计, %)	/	5	/
钼含量(以 MoO ₃ 计, %)	1.5	/	/
磷含量(以 PO ₄ 计, %)	39	55	39
有机物含量(%)	/	/	0.3
600 失重(%)	12	12	12
水溶性氯根含量(%)	< 0.05	< 0.05	< 0.05

(续)表 11-57 Heubach 改性磷酸锌颜色料性能

性能	ZMP	ZPA	ZPO
水溶性硫酸根含量(%)	< 0.05	< 0.05	< 0.05
水溶性钼根含量(%)	0.10	/	/
pH	7.0	6.5	7.0
密度(g/cm ³)	3.70	3.20	3.70
吸油量(g/100 g)	20	30	16
粒径(μm)	2.75	2.75	2.75

法国 SNCZ 推出了改性的活性磷酸锌 Phosphinox PZ-06 和 Phosphinal PZ-04, 选择 PZ-06 还是 PZ-04 主要取决于所用的树脂基料, 据试验, PZ-06 优于锌铬黄, 能与大多数基料兼容。

美国 Mineral Pigments 推出了微细球形磷酸锌 Phosguard 系列, 这种粒径较小(1 ~ 5 μm)、形状为球形的磷酸锌, 防锈性能优于锌铬黄, 接近于锆铬黄。它们共有三种类型: 球形磷酸锌 Phosguard-Hispaphos J-0853, 粒度分布狭窄, 白色, 无遮盖力, 适用于钢材的白色和其它颜色工业涂料; 钼酸盐改性的球形磷酸锌 Phosguard Actirox J-0806, 被处理成具有亲有机性, 白色, 具有轻微遮盖力, 推荐用于高质量的薄层保护涂料、钢铁底材或非钢铁底材用的高颜料分底漆以及单层涂料; 多相水合球形磷酸铁锌 Phosguard Actirox J-0815, 浅褐色, 低着色力, 无遮盖力, 适用于一般保护涂料和钢铁底材或非钢铁底材用的低颜料分底漆。表 11-58 给出了用 J-0815 制成的短油醇酸防腐蚀涂料配方。

表 11-58 用球形磷酸锌配制防腐蚀涂料配方

原材料	干膜中体积分数(%)	涂料中质量分数(%)
球形磷酸锌 J-0815	7.81	7.55
氧化铁红	6.68	00.08
大理石粉	18.98	17.73
短油醇酸	66.53	23.58
二甲苯(树脂中)		15.72
二甲苯(稀料中)		23.14
大豆卵磷脂		0.34
24%环烷酸铅		0.47
6%环烷酸钴		0.24
甲乙酮肟		0.15

3. 三聚磷酸铝

这种新型无毒的白色防锈颜料的主要成分为三聚磷酸二氢铝(AlH₂P₃O₁₀·2H₂O), 是一种固体酸, 防锈基团是 P₃O₁₀⁵⁻, 于 70 年代首先由 Tayca 开发成功, 商标叫做 K-White。

三聚磷酸铝具有如下特征:

- (1) 白色粉末状, 微溶于水, 不挥发;
- (2) 弱酸性, pK_{aW} 为 1.5 ~ 1.6;
- (3) 与其它固体酸相比, 酸度(按重量计)极高, 单位质量含有的活性基团很多, 因此用量少便可产生有效的防腐蚀作用;
- (4) 溶出的三聚磷酸盐离子与金属底材的 Fe²⁺和 Fe³⁺构成螯合物, 能钝化底材表面;
- (5) 三聚磷酸盐可以解聚得到正磷酸盐, 这种活泼的磷酸根能与被涂表面反应, 形成坚硬的钝化保护膜;
- (6) 具有一种离子交换能力;
- (7) 具有催化作用;
- (8) 口服无毒, 对皮肤无刺激性。

Tayca 利用三聚磷酸铝的上述特性, 用锌离子和硅酸盐离子进行改性, 制成了 K-White 系列颜料产品, 主要品种有: K-White

82, 标准级, 用锌离子和硅酸盐离子改性, 供溶剂型底漆用, 在醇酸或环氧基料中有很好的防锈性能; K-White 105, 用锌离子改性, 微细化程度高, 适用于水性和溶剂型基料系统以及低固体分和高固体分涂料系统; K-White 84S, 对锌化合物做了专门处理, 以便供水性底漆使用, 特别是用于磷化底漆, 作为四盐基铬酸锌的代用品; K-White 140W 是为克服水性防腐蚀涂料系统的稳定性差(增稠)而设计的, 它在水性系统如水性丙烯酸树脂中不用加入胺类物质就可以防止系统增稠现象, 是最近几年才推出来的。水性系统用的 K-White 颜料组成和性能见表 11-59。

表 11-59 水性 K-White 颜料组成和性能

组成或性能	84S	140W
外观	白色粉末	白色粉末
Al ₂ O ₃ 含量(%)	9.0 ~ 13.0	11.5 ~ 15.5
P ₂ O ₅ 含量(%)	36.0 ~ 40.0	46.5 ~ 52.5
SiO ₂ 含量(%)	11.0 ~ 15.0	
ZnO 含量(%)	26.5 ~ 30.5	24.5 ~ 30.5
吸油量(g/100 g)	26.1 ~ 31.5	33.0 ~ 39.0
密度(g/cm ³)	3.0 ± 0.1	3.0 ± 0.1
pH	6.0 ~ 7.0	6.5 ~ 7.5
325 目筛余(%)	< 0.10	< 0.3
湿气含量(%)	< 1.50	< 0.2
水溶物(%)	< 1.00	< 0.2
粒径(μm)	3.0 ~ 5.0	约 2.7

K-White 防锈颜料在日本已有近 20 年的应用史, 在欧洲也有 10 年以上的应用史。中国台湾十分重视这种白色防锈颜料的应用, 在 1988 年便建成一座年产 3,000 吨的工厂。中国大陆也开始生产这种颜料。

这种颜料主要用于钢材、摩托车、船舶、家用电器等作防锈底漆, 适用的树脂有酚醛、醇酸(长油、中油和短油)、环氧、环氧酯、丙烯酸三聚氰胺树脂等油性系统以及自干和烘干水溶性系统, 防锈效果比磷酸锌、钼酸锌、铬黄好, 有的文献介绍在一些应用系统优于红丹。该颜料在镀锌钢板用的底漆中使用(基料为醇酸和氯化橡胶), 防锈性能和涂膜附着力优于铬黄和钼酸钙。

4. 钙交换二氧化硅

钙交换 SiO₂(简称 Ca/SiO₂)是一种低密度的碱性防锈颜料, 是由英国 BP 的研究开发中心首先开发成功的, 商标为 Shieldex, 由 W.R. Grace 生产和销售, 其物理性能如下: pH 值 9.3, 密度 1.8 g/cm², 钙含量 6.0%, 粒径 3 ~ 5 μm, 吸油量 60 g/100 g。这种颜料的制备方法是以 SiO₂ 为载体, 将有防锈性能的钙离子通过离子交换吸附在 SiO₂ 的多孔表面上。

Ca/SiO₂ 的防锈效果取决于离子交换, 而其它活性颜料如磷酸锌和偏硼酸钡等, 则主要取决于化合物的溶解度。其防锈机理如下: 当含有这种颜料的涂膜处于腐蚀环境之中时, 腐蚀性离子透入涂膜中, 与颜料表面上的钙离子发生交换, 释放出来的钙离子迁移到涂膜与金属的界面上, 在这里形成一层由 Ca 和 SiO₂ 组成的不渗透性无机膜, 其厚度一般为 2.5 ~ 6 nm(取决于腐蚀的苛刻程度), 有效地阻止腐蚀介质的入侵, 从而保护了金属。

这种防锈颜料与传统的防锈颜料相比, 有两大优点: 一是只有在腐蚀性离子存在时才会释放出起防腐蚀作用的离子, 因此, 不需要采用过量的颜料以补偿因溶解而消耗掉的颜料; 二是交换反应是按该颜料表面上被交换的分子的多少而发生, 而且释放出的离子不溶于基料中, 因此涂膜的孔隙率不会增多, 这样可保持恒定的渗透性。此外, 这种颜料的一个重要特点是氯化物腐蚀性离子的渗透性小于一般的防锈颜料。

据试验, 这种 Ca/SiO₂ 颜料在卷钢和其它用途的防腐蚀涂料中防锈能力相当于铬黄, 在海上平台和钢结构上应用, 可代替红丹和铬酸盐等颜料。

Croda 涂料公司生产的 Ion-Guard 新型厚膜防腐蚀底漆用的便是这种 Ca/SiO₂ 颜料, 其固体分为 39%, 所得干膜厚度 75 μm, 用以涂覆石油化工厂的钢罐、管道及其支架、换热器以及其它各类化工设备, 还可用于修补已损坏的防腐蚀涂层。美国 PPG Industries 也开发了一种 Ca 交换 SiO₂ 防锈颜料的制备工艺, 是利用硅酸钠、氯化钙和酸化剂(盐酸)反应而成, 所形成的 Ca/SiO₂ 颜料比表面积 10 ~ 50 m²/g, 吸油量为 40 ~ 100 ml/100 g, 导电率低于 300 μΩcm, 并含 6 ~ 9%钙(以 CaO 计)。

5. 改性钼酸盐

白色低毒的钼酸盐防锈颜料在约 1960 年由 Mineral Pigments 推出, 品种有钼酸钙(CaMoO₄)、钼酸锶(SrMoO₄)和钼酸锌(ZnMoO₄), 其防锈机理是阳极钝化作用。70 年代国外又开发成功碱式钼酸盐颜料, 并商品化, 如著名的商品 Moly-White 101(碱式钼酸锌)和 Moly-White 212(碱式钼酸钙)。

前几年, Sherwin-Williams 又推出了所谓第二代防锈颜料磷钼酸钙锌 Moly-White MZAP 和磷钼酸锌 Moly-White ZNP, 并提

供了磷化底漆用的 Moly-White X-92。这种第二代磷钼酸盐颜料具有十分优良的防锈性能，比铬酸盐颜料好，并且已用于配制水性丙烯酸桥梁漆，得到美国运输部的认可。与早期的钼酸盐颜料相比，它的优越性是成本相对较低、在涂料配方中的稳定性高以及更优异的分散性能。开发这种磷钼酸盐防锈颜料的思路，受到这样一个事实所启发，即在一些防腐蚀涂料中，同时采用磷酸锌和钼酸锌防锈颜料，能产生明显的协同效应，防锈效果比分别采用这两种颜料时为高。

通常，磷钼酸锌(Moly-White ZNP)一般用于溶剂型涂料，并可用于粉末涂料；而磷钼酸钙锌(Moly-White MZAP)除用于溶剂型涂料外，还可用于水性系统中，因为它溶解度低，电导率更低，因此在水性系统有良好的稳定性。这两种颜料的吸油量颇低，在高固体分防腐蚀涂料中很适用。

在溶剂型涂料配方中，磷钼酸锌用量为 5~20%，以 12%为较好的起点值；而磷钼酸钙锌在水性漆中的用量为 3~12%，起点值推荐为 7%。用 Moly-White ZNP 配制的醇酸底漆配方见表 11-60，用 Moly-White MZAP 配制的水性丙烯酸乳胶底漆配方见表 11-61。

表 11-60 用磷酸锌配制醇酸底漆配方

原材料名称	质量分数(%)	原材料名称	质量分数(%)
研磨浆		调漆	
醇酸树脂(Cargill57-5737)	16.2	醇酸树脂(Cargill57-5737)	0.1
溶剂(MIAK)	4.5	催干剂(12% Co Hex Chem)	0.2
气相法 SiO ₂ (Aerosil R972)	0.5	催干剂(18% Zr Hex Chem)	0.1
Moly-White ZNP	12.9	活性催化干剂(Activ-8)	0.1
钛白(Kronos 2090)	18.9	防结皮剂(Skin-O [#] 2)	8.5
碳酸钙(Atomite)	25.7	合计	100.0

表 11-61 用磷钼酸钙锌配制丙烯酸报导胶漆底漆配方

原材料名称	质量分数(%)	原材料名称	质量分数(%)
研磨浆		Moly-White MZAP	7.2
水	4.0	钛白(R-900)	10.6
丁基卡必醇助溶剂	8.6	调漆	
乙醇防冻剂	1.0	乳胶树脂(Maincote HG-54)	52.8
助溶剂(Texanol)	1.5	消泡剂(Drew L-493)	0.4
表面活性剂(Tamol 681)	0.8	防霉剂(Skane M-8)	0.5
分散剂(Triton CF-10)	0.2	增稠剂(QR-708)	0.6
消泡剂(Drew L-405)	0.2	氨水(28%)	0.4
硝酸钠(闪锈抑制剂)	0.1	水	1.0
云母粉(Mineralite 4X)	10.1	合计	100

6. 铁酸盐

由过渡金属元素铁与两价金属元素锌、钙、锰、锶、钡、镁等所形成的尖晶石型铁酸盐，通式为 MeOFe₂O₃ 或 MeFe₂O₄(式中 Me 代表金属)。铁酸盐能与涂料中的基料一起产生屏蔽作用，大大降低涂膜的渗透性；其水萃取液呈碱性 pH，因而对金属表面具有钝化作用；再加上这种颜料无毒，原料易得，特别是在开发成功液相法制备工艺之后，近年来铁酸盐防锈颜料受到人们的重视。

据研究，在众多的尖晶石型铁酸盐防锈颜料中，以铁酸锌和铁酸镁为好，其性能优于铁酸钙。世界上最大的合成氧化铁生产商 Bayer 近年开发成功一种铁酸锌型防锈颜料，商品名叫做 Anticor-70，可用于代替含铅和铬的有毒颜料。

7. 合成云母氧化铁

天然云母氧化铁呈云母状的片状结构，本身呈惰性，又具有抗紫外光的能力，在防腐蚀涂膜中能平行于底材取向，从而能形成防止电解质和潮湿气体向底材渗透的屏蔽层。目前以奥地利 Kortner Montan Industrie 生产的著名品牌 Miox 为最好。法国著名的埃菲尔铁塔自 1989 年以来一直用天然云母氧化铁防锈颜料涂装，每隔 8~9 年涂装一次。欧洲许多桥梁等钢结构，也是用天然云母氧化铁防锈颜料涂覆的。

世界上具有可充当防锈颜料的云母氧化铁的资源有限，导致人们去开发合成云母氧化铁，并获得成功。英国 MPLC 开发了一种合成工艺，利用氯气将金属铁氧化成无水氯化铁(FeCl₃ + FeCl₂)，再用 NaCl 使其变成熔融的复合物(NaFeCl₄ + NaFeCl₃)，它再经氧化而成片状云母氧化铁(α-Fe₂O₃)。这种工艺已工业化，生产这种颜料的公司是英国 Cookson Laminox，生产能力 1 万吨/年，产品的商品名为 Laminox S(标准级，粒度 5~75 μm)和 Laminox F(细粒级，粒度小于 15 μm)。Laminox F 和一般天然云母氧化铁的性能对比如表 11-62 所示。

表 11-62 合成与天然云母氧化铁性能对比

性能	Laminox F	天然云母氧化铁
外观	紫褐色或紫灰色	灰色
粒子形状	片状结构	片状结构
密度(g/cm ³)	5.0	4.7~4.9
吸油量(g/100 g)	30	16.2~21.8
Fe ₂ O ₃ 含量(%)	96	85~90
105 挥发分(%)	0.11	
灼烧减量(%)	0.758(500)	< 0.5(600)
63 μm 筛余(%)	痕量	
水溶物(%)	0.07	< 1.0
水浸 pH 值	7.2	5.7~7.7
可溶性氯化物含量(%)	0.02	
可溶性硫酸盐含量(%)	0.01	
硫化物总含量(%)	0.02	

与天然云母氧化铁相比,合成云母氧化铁的明显特点是纯度高,杂质含量低,粒径和厚度可以通过控制合成工艺条件而改变,不含硫化物和碳酸盐,耐酸性和耐碱性良好。另外,作为一种惰性屏蔽型防锈颜料,它能与许多活性防锈颜料配合使用,产生良好的协同反应。可制备酚醛、醇酸、氯化橡胶、环氧、乙烯共聚物等防腐涂料。

MPLC 公司的成功,诱使世界上最大的天然云母氧化铁生产商 Kortner 也想开发合成云母氧化铁。此外,多年来日本几家公司也在探索合成云母氧化铁的制备工艺。Tayca 开发成功一种水热法,是采用 TiO₂ 颜料生产的副产品硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O)原料,经氧化、中和、水热处理、过滤、干燥而成,其产品特点是 Fe₂O₃ 呈六角片状单晶,Fe₂O₃ 含量高达 99.01~99.30%,主要用于生产用 TiO₂ 包膜的珠光颜料。

8. 不锈钢片状颜料

不锈钢片状颜料是用含有 Cr 18~20%、Ni 10~12%、Mo 3%的超低碳不锈钢(即著名的 316L 不锈钢),经雾化后再研磨(干法研磨或湿法研磨)而成的,有干粉和浆状两种供货形式。由于铬形成了一种钝化防锈膜,而且这种防锈膜因机械损伤后能自行恢复,再加上它在涂膜中的片状平行排列形成屏蔽膜,使这种颜料具有优异的耐腐蚀性、耐紫外旋光性、耐潮湿性、耐磨性、耐高温性、耐酸性、耐碱性和耐水性。

不锈钢片状颜料可用于醇酸、环氧、乙烯基、酚醛、水性丙烯酸乳液、氟烃树脂、聚氨酯、氯化橡胶等多种基料中。它与其它颜料的兼容性也很好,也能产生协同效应,如在涂料中加入较少量的不锈钢片状颜料,同时加入氧化锌等,可获得极佳的保护效果。

近 10 年来,不锈钢片状颜料获得了广泛的应用,用于保护诸如输电铁塔、化工设备、排气管道、钢制槽车衬里以及船舶等。它可用于溶剂型涂料中,也可用于水性涂料中,近些年来又开发成功可用于粉末涂料中的品种。用它可制造重防腐涂料。由于耐热性高,可用它制造有机硅耐高温涂料,使用温度可达 650 。在这种场合下,有机硅树脂烧掉后留下的 SiO₂ 晶格将不锈钢片状颜料粒子封闭在其中,在底材上形成保护膜。

作为一种效应颜料,不锈钢片状颜料可用于装饰涂料中,据说这已成为这种颜料的一个主要应用领域。采用不同粒度的不锈钢片状颜料在涂膜中可产生不同的光学效果,如能形成一种很流行的像锡铅合金那样的灰色金属外观。它还能产生随角异色闪光效应。

我国近年已开发成功不锈钢片状颜料,有的厂家已用它制备出高防腐涂料。昂贵的价格是这种颜料难以更广泛地应用的主要原因,只有在进行技术经济分析之后,才能确定是否采用这种颜料。

9. 其它防锈颜料

国外开发的无毒防锈颜料种类繁多,除上面介绍的已得到涂料工业认可并在实际应用系统中得到应用的防锈颜料外,还有其它一些防锈颜料也被开发出来并得到应用,或者有开发的潜力。

在屏蔽型防锈颜料中,除云母氧化铁和不锈钢片状颜料外,还有玻璃鳞片和云母片。玻璃鳞片颜料,如 Owens Corings Fibreglass 生产的 Flakeglass,是重防腐涂料的重要防锈颜料品种,其性能虽不如不锈钢片状颜料,但成本却低得多。用玻璃鳞片与不饱和聚酯、环氧树脂、聚氨酯及乙烯基树脂制成的长效重防腐涂料,可涂刷海洋和海浪飞溅区的钢结构。天然云母片特别是水磨云母片的结构,能赋予保护涂料和木材以非常优良的性能,诸如附着力、耐久性、抗粉化性和防腐性,主要用于户外装饰材料及木材及金属用涂料。云母片也可用于含铝粉颜料的磁漆中。用云母片在氯化橡胶防腐涂料中取代 5~10% 锌粉,在硅酸乙酯防腐涂料中取代 15%以下的锌粉,不会降低涂料的防腐性能,但涂料成本可降低。

美国 Borax 公司生产的 Boroguard ZB 系列硼酸锌多功能防锈涂料,在经济型的高性能防腐蚀涂料中,可代替含铅和含铬的防锈颜料,已在涂料中应用。美国 Halox Pigments 生产的一种白色无毒防锈颜料,商品名为 Halox SZP-391,其成分为磷硅酸锶钙锌,防锈效果与铬酸盐一样好,但无毒,可用于保护涂料和 OEM 烘烤型面漆,也可用于粉末涂料、高固体分涂料和卷材涂料。日本化学工业公司开发了一种经济型白色锶-硼防锈颜料,含有 51.8%的 SrO、32.8%的 B₂O₃、4.6%的 SiO₂,密度为 2.2 g/cm³,平均粒径 0.8 μm,其防锈性能可与含铅、铬的颜料相比较。在 1994 年美国新奥尔良涂料展示会上, Halox Pigments 展出了磷硅酸钙防锈颜料,它不含重金属,防锈性能好。Heubach 申请专利,介绍了一种改性硅酸锌防锈颜料,它含有 35~65%的 ZnO、15~35%的 SiO₂、5~20%的 B₂O₃、0~20%的 WO₃、0~20%的 MoO₃和 0~20%的 SnO₂,可用于醇酸、环氧、环氧脂、聚氨酯涂料系统,其效果等于或优于有毒的硅酸铅,当加入水性涂料系统,特别是汽车电泳底漆中时,完全可以替代能使汽车电泳底漆防腐性能得到改善但有毒的硅酸铅防锈颜料。

Tayca 提出,在云母片状颜料或云母氧化铁片状颜料粒子表面上,由硫酸锌、硝酸铬、丙烯酸钙、丙烯酸锌水解沉积一层金属氧化物膜的防锈颜料,在氧化聚合型树脂中,能发挥优异的防锈性能,并且无毒。

有些报道说,丹宁酸和丹宁酸盐可作为无毒防锈颜料。Tayca 制成聚丹宁酸,它不含任何重金属,为制备新型防锈颜料提供了良好的原料。有人在实验室开发成功丹宁酸铁,用它配制的底漆,其防锈性能超过了红丹。在 1994 年美国新奥尔良举行的涂料展览会上, Halox Pigments 展出了由丹宁酸制备的无毒防锈颜料,商品名为 Xtain。

将两种或两种以上的防锈颜料拼用,由于具有协同效应,往往其防锈性能优于用一种防锈颜料。国外一些改性防锈颜料,就是源于这样的机理。例如磷酸锌与钼酸锌配合使用,效果比单独使用磷酸锌好。Tayca 提出用三聚磷酸二氢铝(K-White)与氧化锌和绢云母组成复合颜料系统(三者比例为 1:0.25:0.5 或 1:0.25:1.25),具有优异的防锈性能,并且在油性和水性系统中贮存稳定性好。

日本化学工业公司将酸性亚磷酸钙水溶液与锌化合物反应,制备了亚磷酸钙锌白色防锈颜料,它无毒,可配制食品包装和儿童玩具用的防腐蚀涂料。

至今为止,我国有关法规对含铅、含铬等有毒防锈颜料的使用限制不严,致使涂料行业仍大量应用红丹和铬酸盐颜料。随着人们的环保和卫生安全意识的加强,要求采用无毒防锈颜料的呼声会不断升高。大量出口的机电产品和儿童玩具等,一定要符合出口国的环保和职业卫生法规,为此,需要考虑所涂覆的涂料的安全性。

除毒性外,国外新开发的防锈颜料大多数为白色或浅色,这为配成鲜艳的彩色创造了条件。我国颜料工业应当根据国家的资源条件,积极开发新型防锈颜料,并配合涂料工业,做好推广应用工作。新开发的防锈颜料一般价格较贵,国外已开始注重开发所谓经济型防锈颜料。我国在开发新型防锈时,一定要注意价格的可接受性。