

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03810723.6

C09C 1/00

C09D 5/36

C09D 11/02

A61K 7/48

A61K 7/00

[43] 公开日 2005 年 8 月 10 日

[11] 公开号 CN 1653139A

[22] 申请日 2003.5.12 [21] 申请号 03810723.6

[30] 优先权

[32] 2002. 5. 14 [33] US [31] 10/143,902

[86] 国际申请 PCT/US2003/014928 2003.5.12

[87] 国际公布 WO2003/097750 英 2003.11.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.12

[71] 申请人 恩格哈德公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 P·曹

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 改进的 BiOCI 颜料

[57] 摘要

表现出改进的光稳定性的氯氧化铋效应颜料，其在氯氧化铋晶体上具有不连续的含水氧化铁涂层。该颜料通过生长氯氧化铋晶体、向其添加可水解铁盐、然后水解该铁盐来制备。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种含有氯氧化铋晶体的效应颜料, 所述晶体具有含水氧化铁表面涂层。
2. 如权利要求 1 所述的效应颜料, 其中表面涂层大约占被涂覆晶体总重的 0.1 到 70 重量%。
3. 如权利要求 2 所述的效应颜料, 其中表面涂层大约占被涂覆晶体总重的 10 到 40 重量%。
4. 如权利要求 3 所述的效应颜料, 其中表面涂层是不连续的而且效应颜料是干燥的。
5. 如权利要求 2 所述的效应颜料, 其中表面涂层是不连续的而且效应颜料是干燥的。
6. 如权利要求 1 所述的效应颜料, 其中表面涂层是不连续的而且效应颜料是干燥的。
7. 一种制备具有改进的光稳定性的氯氧化铋颜料的方法, 该方法包括: 在水解条件下在水性介质中结合可溶铋盐和氯离子, 以形成氯氧化铋晶体的水分散体, 向水分散体中添加可水解铁盐并水解该铁盐, 以形成涂覆在氯氧化铋上的含水氧化铁。
8. 如权利要求 7 所述的方法, 其中可水解铁盐的量大约占氯氧化铋重量的 0.1 到 70 重量%。
9. 如权利要求 8 所述的方法, 其中可水解铁盐的量大约占氯氧化铋重量的 10 到 40 重量%。
10. 如权利要求 9 所述的方法, 其中将所述涂覆有含水氧化铁的氯氧化铋干燥。
11. 如权利要求 8 所述的方法, 其中将所述涂覆有含水氧化铁的氯氧化铋干燥。
12. 如权利要求 7 所述的方法, 其中将所述涂覆有含水氧化铁的氯氧化铋干燥。

13. 在由氟氧化铋效应颜料着色的组合物中，使用权利要求 1 所述的氟氧化铋效应颜料作为所述颜料。

14. 在由氟氧化铋效应颜料着色的组合物中，使用权利要求 2 所述的氟氧化铋效应颜料作为所述颜料。

15. 在由氟氧化铋效应颜料着色的组合物中，使用权利要求 3 所述的氟氧化铋效应颜料作为所述颜料。

16. 在包含颜料的油漆或油墨组合物中，其改进包括所述颜料为权利要求 1 中的氟氧化铋效应颜料。

17. 在包含颜料的塑料组合物中，其改进包括所述颜料为权利要求 1 中的氟氧化铋效应颜料。

18. 在包含颜料的化妆品组合物中，其改进包括所述颜料为权利要求 1 中的氟氧化铋效应颜料。

改进的 BiOCl 颜料

发明背景

效应颜料，也被称作珠光颜料或珠质颜料，是众所周知的。这些层状或片状颜料赋予使用它们的物体以珍珠色或珠光。已知的效应颜料包括自然存在的物质如珠光粉、从鱼鳞中获得的鸟嘌呤和次黄嘌呤的混合物，以及各种合成材料。市场上最常碰到的效应颜料是涂有二氧化钛的云母和涂有氧化铁的云母。其它已经研制出的用于化妆品和工业用途的合成效应颜料包括如氟氧化铋和碳酸铅的材料。

氟氧化铋已经在很多领域被用作效应颜料。例如，用作如指甲油和唇膏的化妆品中的颜料，还用于将塑料制品和油漆染色。U.S. 3,980,491 中记载了用含水氢氧化钛对涂有氟氧化铋的云母颜料的涂覆，U.S. 5,344,488 中记载了用氧化锌对涂有金属氧化物的氟氧化铋的涂覆。U.S. 3,822,141 中记载了氟氧化铋和二氧化钛在云母基质上的共沉淀。U.S. 2,995,459 公开了包括氟氧化铋的合成珠光基质与不溶金属化合物着色剂的结合，如 Cd、Mn、Co、Fe 和 Sb 的硫化物、钼酸盐、钨酸盐、黄原酸盐以及二噻酮（dithiazones），但是要注意的是随机沉积的无定向涂层的形成会破坏颜料的光泽。U.S. 5,958,125 公开了一种颜料，其基于可以是氟氧化铋的基质，具有至少一层折射率为 1.8 或更低的无色涂料叠层以及如氧化铁的反射吸收涂层。但是，氧化铁涂覆的产品无法在不引起涂层中的氧化铁结块的情况下被干燥。当该颜料用于浆糊中时是没有问题的，但是在其它用途中问题就很严重。

为了扩大应用范围，用某些材料如 2-羟基二苯甲酮和稀土金属涂覆氟氧化铋颜料，以赋予效应颜料紫外线稳定性或耐气候性。参见第 5,149,369 号美国专利。然而，涂覆 BiOCl 颜料本身的结果是当产品获得更好的亮度和可分散性时，需要一些自然光泽和亮度以增进氟氧化铋的光稳定性。

因此本发明的目的是提供具有良好的外观（亮度）和较大可散性的改进的氟氧化铋效应颜料，并提供制备该种颜料的方法。

发明概要

本发明涉及改进的氟氧化铋效应颜料及其制备方法。尤其是，本发明涉及具有含水氧化铁的不连续表面涂层的改进氟氧化铋效应颜料，所述颜层通过在氯化物存在下水解可溶铋盐然后用含水氧化铁涂覆得到的结晶体来制备。依据铁的量，铁涂层的颜色介于金色和咖啡色（香槟色）之间而产生装饰效果，同时极大地提高了紫外光稳定性，并防止了光致发黑。

发明详述

根据本发明，以任何传统的方法长成氟氧化铋晶体然后用含水氧化铁不连续地涂覆。

一般地，氟氧化铋晶体通过在酸环境中可溶铋化合物与氯化物源合并而制备。虽然可以使用任何可溶铋化合物，但最常用的材料是硝酸铋。通常以酸性水溶液的形式使用铋盐，以防止过早的水解和不溶铋化合物的沉淀。为达到这个目的，该溶液通常包含相容的无机酸或其它强酸。盐酸以及盐酸和硝酸的混合物尤为便利，因为它们可充当用于形成氟氧化铋的氟离子源。通过保持所需限度的酸性来水解铋化合物，通常 pH 大约为 1，加入适当的碱中和水解反应过程中形成的酸。最常用的碱是碱金属氢氧化物，特别是氢氧化钠，但也可以使用其它可溶的氢氧离子源，如强碱性胺或碱的前体如尿素。

通常在大约 50℃ 到 100℃ 之间制备氟氧化铋晶体，更优选大约 60 至 80℃。通常将可溶铋盐溶液和碱泵送到含水酸的容器中。可以通过调节铋溶液的用量来获得任何所需的氟氧化铋晶体的尺寸。

向得到的氟氧化铋晶体加入可水解铁源。优选以水溶性铁盐如氯化铁和硫酸铁的水溶液的形式提供铁。然后调节所得浆液的 pH 值以使铁盐水解并成为氟氧化铋晶体表面上的涂层。任何适合的碱都可用于调节 pH 值，

并且在铋化合物水解的情况下可用碱金属氢氧化物，特别是氢氧化钠。改变氯化铋的 pH 环境，使其为大约 2 到 4，更优选大约 2.75 到 3.25，由此生成含水氧化铁。铁的水解在室温到大约 100℃ 的温度范围内进行，优选大约 60 至 80℃。

添加到氯化铋浆液中的铁溶液的量取决于所需要的效应颜料的颜色。增加铁的量，会改变吸收色。通常，根据所要求的颜色，所添加的铁盐的量大约占浆液中氯化铋晶体重量的 1 到 70 重量%，优选 10 到 40 重量%。由此导致了氯化铋晶体上含水氧化铁涂层的形成，其中涂层的量大约占颜料总重量的 0.1 到 70 重量%，优选 10 到 40 重量%。在氯化铋与反应混合物分离之前沉积含水氧化铁，结果是不形成连续的涂层。因此，该涂层是不是光滑、连续的，而是水解的铁浓缩成很多的小块从而在 BiOCl 上形成不连续的涂层。这反过来导致 BiOCl 效应颜料的固有亮度继续可见并且充分保持。此外，不连续的涂层使得最终产品可以在氧化铁不结块的情况下被干燥。

在含水氧化铁沉淀后，以任何合适的方式从形成颜料的溶液中回收得到的颜料。例如，可以过滤所述颜料，然后优选用水洗涤直到基本不含盐。另外，可以采用沉降和倾析的程序。如果需要，可以通过加热对该颜料进行干燥，或对该颜料进行空气干燥，但是应避免使含水氧化铁转变成氧化铁的温度。

然后以传统的方法将得到的涂有含水氧化铁的 BiOCl 效应颜料加工成不同类型的成品。例如，在添加或不添加分散剂的情况下干燥滤饼以制成粉末状产品。可选择的是，可用油如蓖麻油或矿物油冲洗该滤饼，以使最初的水润湿颜料变成油润湿颜料。

可以采用与先前已知的氯化铋效应颜料同样的使用方式使用所获涂有含水氧化铁的氯化铋。例如，它们可用于化妆品以及油漆和涂料中。用本发明方法制造的产品中的多种晶体比传统的氯化铋效应颜料更均匀，具有亮度和增强的光稳定性的良好结合。这使得汽车油漆的浅色中可使用该材料，并且还产生了液态金属外观。

本发明的产品可以不受限制地用于所有类型的汽车和工业油漆的应用中，尤其用在要求深色亮度的有机着色涂料和墨水领域。例如，这些颜料可用于主色或作为喷雾油漆所有类型机动车和非机动车的花式剂。同样地，它们可用于所有粘土/胶木/木材/玻璃/金属/搪瓷/陶瓷以及非多孔或多孔表面上。该颜料可以用在粉末状涂料组合物中。它们可以添加到适合玩具工业或家庭用的塑料制品中。这些颜料可以浸入纤维中以给予服装和毛毯新的感观色彩。它们可用来改善鞋、橡胶和乙烯基/大理石地板、乙烯基侧板以及所有其它乙烯基产品的外观。此外，这些色彩可以用在所有类型的模型业余爱好（modeling hobbies）中。

本发明的组合物可用于其中的前述组合物对本领域普通技术人员来说是公知的。例如包括印刷油墨、指甲油、漆、热塑性和热固性材料、天然树脂和合成树脂。一些非限制性的实例包括聚苯乙烯及其混合聚合物、聚烯烃，特别是聚乙烯和聚丙烯、聚丙烯酸化合物、聚乙烯化合物例如聚氯乙烯和聚乙酸乙烯酯、聚酯和橡胶，也包括粘胶以及纤维素醚、纤维素酯、聚酰胺、聚氨酯、聚酯例如聚对苯二甲酸乙二酯和聚丙烯腈制成的长丝。

对于各种颜料应用的全面介绍，参见 Temple C. Patton, editor, 《颜料手册》（*The Pigment Handbook*），volume II, Applications and Markets, John Wiley and Sons, New York (1973)。另外，关于油墨，参见例如：R. H. Leach, editor, 《印刷油墨手册》（*The Printing Ink Manual*），Fourth Edition, Van Nostrand Reinhold (International) Co. Ltd., London (1988)，特别是 282 - 591 页；关于油漆参见：C. H. Hare, 《保护性涂层》（*Protective Coatings*），Technology Publishing Co., Pittsburgh (1994)，特别是 63 - 288 页。由于前述参考文献介绍了使用本发明组合物的包括着色剂用量的油墨、油漆和塑料组合物、配方和载体，故将它们在此引入作为参考。例如，在平版印刷石印油墨中可以以 10 - 15% 的用量使用该颜料，其余为含有胶质和非胶质烃树脂、醇酸树脂、蜡化合物和脂肪族溶剂的载体。例如，该颜料也可以以 1 - 10% 的量连同可以包括二氧化钛、丙烯酸晶格、聚结剂、水或溶剂的其它颜料在汽车油漆配方中使用。例如，该颜料还可以以 20 -

30%的量在聚乙烯的塑料浓色母料中使用。

在化妆品领域,这些颜料可用在眼部区域和所有表面以及洗净应用中。例如,它们可用于发胶、扑面粉、腿部化妆品、驱虫洗液、染睫毛饼/膏、指甲油、指甲油去除剂、芳香洗液以及所有类型的洗发剂(胶体或液体)。此外,它们可以用于剃须膏(浓缩气溶胶、无刷、起泡沫),皮肤光彩胶棒、皮肤化妆品、发胶(hair groom)、眼影膏(液态、油脂、粉末、棒状、压缩体或膏体)、眼线、古龙香醋、古龙香水、古龙润肤剂、泡沫剂、沐浴露(润湿、清洁、止痛剂、收敛剂)、须后水、浴后乳液以及遮光洗液。

对于化妆品应用的综述,见《化妆品:科学和技术》(*Cosmetics: Science and Technology*), 2nd Ed., Eds: M. S. Balsam and Edward Sagarin, Wiley-Interscience (1972) and deNavarre,《化妆品的化学和科学》(*The Chemistry and Science of Cosmetics*), 2nd Ed., Vols 1 and 2 (1962), Van Nostrand Co. Inc., Vols 3 and 4 (1975), Continental Press, 在此引入这两篇作为参考。

为了进一步阐述本发明,在下面提出不同的实施例。在这些实施例以及说明书和权利要求的其余部分中,除另有说明外,所有的温度为摄氏度,所有份数和百分数除均以重量计。

实施例 1

将足量浓盐酸加入软化水容器中,使得容器中的 pH 值大约为 1。将容器加热到大约 70℃后,将 400 毫升包含盐酸和 0.2 g/ml 硝酸铋的水溶液以 5 毫升/分钟的速率泵送到容器中。同时,将 20%的氢氧化钠水溶液添加到该容器中以中和在水解反应中生成的酸。

大约 80 分钟后,将 pH 值调整到 3,以每分钟 1 毫升的速率将 39%的氯化铁水溶液加入含水氯化铋晶体浆液中,并同时以 3 毫升/分钟的速率添加 20%的氢氧化钠水溶液,以保持 pH 值不变。

大约 15 分钟以后,回收得到的颜料并评估光稳定性。首先通过沉降使浆液水相中的晶体浓缩,并去除上清液,从而进行所述回收。然后将该晶体冲入由酮酯和芳香族溶剂组成的有机相中,接着以 60 重量%的晶体含量

将其分散到有机可溶解树脂中。此后，将分散的晶体加入聚丙烯酸密胺/甲醛烘烤搪瓷中，使搪瓷中晶体的量占搪瓷中树脂固体总量的 10 重量%。然后将瓷漆分散体喷射到用磷酸盐处理层 40 处理的冷轧并抛光的钢板上，该钢板用低成膜阴极电积附底漆涂底层。施用湿覆湿涂层，以使干燥膜的厚度大约为 0.0023 到 0.0028 cm(大约 0.9 到 1.1 密耳)。然后涂覆大约 0.0038 到 0.005 cm(大约 1.5 到 2 密耳)干燥膜厚的聚丙烯酸密胺/甲醛清澈涂层。然后在鼓风烘箱中于 250°F 下烘焙该钢板 30 分钟。

通过将部分掩蔽的板放置到 Cleveland 室中并将它们暴露于 8 小时氙光和 4 小时水冷凝的交替循环中一星期来进行评价试验。测量 CIE $L^*a^*b^*$ 值来表征该板的外观变化。该系统记载在《外观的测量》(*The Measurement of Appearance*), 2nd ed., Hunter and Harold, editors, John Wiley & Sons, 1987 中。该系统包括测量标以 L^* 的亮度-暗度分量、标以 a^* 的红-绿分量、标以 b^* 的及黄-蓝分量。颜色上的差别标以 DE^* ，用以下公式进行计算：

$$DE^* = [(DL^*)^2 + (Da^*)^2 + (Db^*)^2]^{1/2}$$

其中 DL^* 、 Da^* 和 Db^* 表示该板的暴露部分和非暴露部分在 L^* 、 A^* 和 B^* 值上的差别。 DE^* 值越高，该板的暴露部分和非暴露部分之间在外观上的变化就越大。相反，较低的 DE^* 值表示光稳定性增强。 DE^* 小于 1 时通常对肉眼是不明显的。

使用本实施例颜料的板的 DE^* 值小于 2。采用以同样方法制备但没有含水氧化铁涂覆其上的 $BiOCl$ 颜料制备的相应控制板的 DE^* 值为 8。

将该颜料的样品悬浮在硝基漆中，将硝基漆作为薄膜施用到传统的黑白下降卡 (drawdown card) 上并干燥。该膜触感平滑，而且该卡的黑色部分和白色部分上的膜的外观没有明显的区别。

为了作出比较，制备相似的涂有含水氧化铁的 $BiOCl$ 颜料，但在涂覆前没有将 $BiOCl$ 从反应混合物中分离，并形成连续的涂层。以与本发明颜料相同的浓度将样品悬浮在同样的硝基漆中，将其以同样厚度的薄膜施用到下降卡上并干燥。氧化铁结块而且该膜具有与砂纸相似的纹理。卡的黑

色部分和白色部分上的膜的外观具有非常大的区别。

实施例 2

将足量浓盐酸加入软化水容器中，使得容器中的 pH 值大约为 1。将容器加热到大约 70℃后，将 400 毫升包含盐酸和 0.2 g/ml 硝酸铋的水溶液以 5 毫升/分钟的速率泵送到容器中。同时，将 20% 的氢氧化钠水溶液添加到该容器中以中和在水解反应中生成的酸。

大约 80 分钟后，将 pH 值调整到 3，以每分钟 1 毫升的速率将 39% 的氯化铁水溶液加入含水氯化铋晶体浆液中，并同时以 3 毫升/分钟的速率添加 20% 的氢氧化钠水溶液，以保持 pH 值不变。大约 15 分钟以后，回收得到的颜料并在 120℃将其干燥。

以 60 重量%的晶体含量将该干燥的颜料分散到有机可溶解树脂中。此后，将分散的晶体加入聚丙烯酸密胺/甲醛烘烤搪瓷中，使搪瓷中晶体的量占搪瓷中树脂固体总量的 10 重量%。然后将瓷漆分散体喷射到用磷酸盐处理层 40 处理的冷轧并抛光的钢板上，该钢板用低成膜阴极电沉积底漆涂底层。施用湿覆湿涂层，以使干燥膜的厚度大约为 0.0023 到 0.0028 cm（大约 0.9 到 1.1 密耳）。然后涂覆大约 0.0038 到 0.005 cm（大约 1.5 到 2 密耳）干燥膜厚的聚丙烯酸密胺/甲醛清澈涂层。然后在鼓风烘箱中于 250°F 下烘焙该钢板 30 分钟。

如实施例 1 所述进行评价试验。使用本实施例颜料的板的 DE* 值为 1.8。采用以同样方法制备但没有含水氧化铁涂覆其上的 BiOCl 颜料制备的相应控制板的 DE* 值为 8。

实施例 3

将足量浓盐酸加入软化水容器中，使得容器中的 pH 值大约为 1。将容器加热到大约 70℃后，将 400 毫升包含盐酸和 0.2 g/ml 硝酸铋的水溶液以 5 毫升/分钟的速率泵送到容器中。同时，将 20% 的氢氧化钠水溶液添加到该容器中以中和在水解反应中生成的酸。

大约 80 分钟后，将 pH 值调整到 3，以 5% 的量将 39% 的氯化铁水溶液加入含水氯化铋晶体浆液中，然后以 1 毫升/分钟的速率添加 20% 的氢

氧化钠水溶液，直至 pH 值为 10。保持在该 pH 值大约 15 分钟以后，回收得到的颜料并在 120℃ 将其干燥。如下将该干燥颜料配制成粉状眼影：

将下述材料充分混合并分散：

成分	重量份
Mearltalc TCA®(Talc)	18
Mearlmica® SVA (Mica)	20
Magnesium Myristate	5
二氧化硅	2
Cloisonné® Red 424C (红色的涂有 TiO ₂ 的云母)	20
Cloisonné® Violet 525C (紫色的涂有 TiO ₂ 的云母)	13
Cloisonné® Nu-Antique Blue 626CB (涂有 TiO ₂ 的云母/涂有氧化铁的云母)	2
Cloisonné® Cerise Flambé 550Z (涂有氧化铁的云母)	2
防腐剂和抗氧化剂	适量

然后加热 7 份棕榈酸辛酯和 1 份新戊酸异十八烷酯并混合均匀，在该时间内将得到的混合物喷入分散体并继续混合。粉碎该混合材料，然后添加 5 份 Cloisonne Red 424C 和 5 份涂覆的 BiOCl 并混合均匀直至得到粉末状眼影。

实施例 4

将足量浓盐酸加入软化水容器中，使得容器中的 pH 值大约为 1。将容器加热到大约 70℃ 后，将 400 毫升包含盐酸和 0.2 g/ml 硝酸铋的水溶液以 5 毫升/分钟的速率泵送到容器中。同时，将 20% 的氢氧化钠水溶液添加到该容器中以中和在水解反应中生成的酸。

大约 80 分钟后，将 pH 值调整到 3，以 5% 的量将 39% 的氯化铁水溶液加入含水氯化铋晶体浆液中，然后以 1 毫升/分钟的速率添加 20% 的氢氧化钠水溶液，直至 pH 值为 10。保持在该 pH 值大约 15 分钟以后，回收

得到的颜料并在 120℃ 将其干燥。如下将该干燥颜料配制成唇膏。

将下述量的列出成分放置到加热容器中并将温度升至 $85 \pm 3^\circ\text{C}$ ：

	重量份
小烛树蜡	2.75
巴西棕榈蜡	1.25
蜂蜡	1.00
有定形蜡	5.90
地蜡	6.75
微晶蜡	1.40
油醇	3.00
棕榈酸异十八烷酯	7.50
异硬脂酸异十八烷酯	5.00
辛酸/癸酸甘油三酯	5.00
二-双甘油多元醇己二酸酯	2.00
乙酰化羊毛脂醇	2.50
硬脂酸山梨糖醇酯	2.00
真芦荟	1.00
蓖麻油	37.50
Red 6 Lake	0.25
乙酸生育酯	0.20
苯氧基乙醇、对羟基苯甲酸异丙酯 和对羟基苯甲酸丁酯	1.00
抗氧化剂	适量

添加 13 份涂覆的 BiOCl 和 1 份高岭土的混合物，并且将其混合直至所有的 BiOCl 良好地分散。需要时可添加香料并搅拌混合。在 $75 \pm 5^\circ\text{C}$ 将得到的混合物注入模具中，使其冷却并烧成唇膏。

在不偏离本发明实质和保护范围的情况下，可以对本发明的方法和产品作出各种改变和改进。在此公开的各个实施方案是为了进一步阐述本发明而不是为了限制本发明。