



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103788721 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201410052600. 2

A61Q 1/10(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 02. 17

A61Q 1/04(2006. 01)

A61Q 1/08(2006. 01)

(73) 专利权人 浙江瑞成珠光颜料有限公司

地址 200060 浙江省温州市平阳经济开发区
昆敖大道丰山段

专利权人 上海亦柏化工有限公司

(56) 对比文件

CN 1216772 A, 1999. 05. 19,

EP 1239307 A1, 2002. 09. 11,

US 2013045338 A1, 2013. 02. 21,

(72) 发明人 张海滨 郭永城 李善云 黄兆忠
徐步方 穆彬 郭秋容 吴兴伟

审查员 童晓晨

(74) 专利代理机构 上海宏威知识产权代理有限
公司 31250

代理人 金利琴

(51) Int. Cl.

C09C 1/40(2006. 01)

C09C 3/06(2006. 01)

A01N 59/16(2006. 01)

A01P 1/00(2006. 01)

C09D 5/14(2006. 01)

C09D 5/36(2006. 01)

A61K 8/29(2006. 01)

A61K 8/19(2006. 01)

A61Q 3/02(2006. 01)

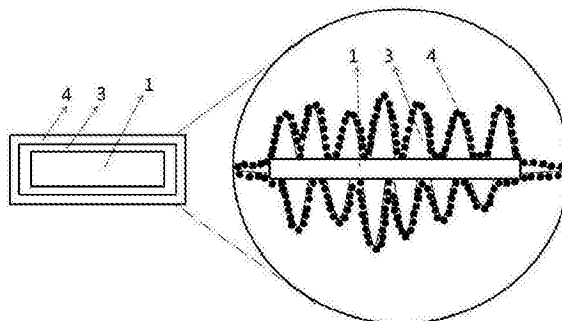
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

一种金属包覆的珠光颜料

(57) 摘要

本发明公开了一种金属包覆的珠光颜料。此珠光颜料的特征是：此珠光颜料包括一片状基材，以及有多个间隔排列的二氧化钛纳米棒形成在片状基材上，使得本发明可以藉由在珠光颜料上的二氧化钛纳米棒形成具有粗糙度的纳米结构表面，进而在每一个二氧化钛纳米棒及片状基材上皆沉积多个金属粒子。



1. 一种金属包覆的珠光颜料,所述珠光颜料包括片状基材,是于所述片状基材表面上形成有多个间隔排列的二氧化钛纳米棒,其特征在于,所述的片状基材具有全粗糙度 Rz DIN 介于 5-500,其中所述每一个二氧化钛纳米棒及所述片状基材上皆沉积多个金属粒子;所述金属粒子为银。

2. 根据权利要求 1 所述的金属包覆的珠光颜料,所述片状基材为云母片、玻璃片、三氧化二铝、片状铝粉、片状膨胀珍珠岩及二氧化硅中的任一种基材。

3. 根据权利要求 2 所述的金属包覆的珠光颜料,所述片状基材的粒径为 2-800 微米,厚度为 0.1-10 微米。

4. 根据权利要求 1 所述的金属包覆的的珠光颜料,所述片状基材为市售珠光颜料,所述市售珠光颜料是以云母片、玻璃片、片状铝粉、片状膨胀珍珠岩、三氧化二铝及二氧化硅中的任一种为基材,其中,所述任一种市售珠光颜料的基材表面包覆有二氧化钛、三氧化二铁及二氧化硅中的一种氧化物。

5. 根据权利要求 1 所述的金属包覆的珠光颜料,所述二氧化钛纳米棒的长为 30-60 纳米。

6. 根据权利要求 1 所述的金属包覆的珠光颜料,所述二氧化钛纳米棒的宽为 30-60 纳米。

7. 根据权利要求 1 所述的金属包覆的珠光颜料,所述二氧化钛纳米棒的高为 5-500 纳米。

一种金属包覆的珠光颜料

技术领域

[0001] 本发明属于珠光颜料领域,涉及一种粉末颜料,尤其涉及一种金属包覆的珠光颜料。

背景技术

[0002] 珠光颜料具有赋予制品珍珠般光泽的颜料,它是以透明的或半透明的薄片为核心,采用特殊的化学工艺在其表面包覆一层或多层二氧化钛及其它金属氧化物形成的膜,当光线照射到珠光颜料界面时,会产生反射光和折射光,部分光透射后再反射,它们之间相互干涉产生一种有立体感的珠光色彩。目前大多以云母薄片做基材,外面包覆高折射的二氧化钛涂层,当白色光照射到此类型的颜料上时被二氧化钛层部分反射,剩下的光线则穿过(折射)二氧化钛层抵达云母表面,接着部分光线又被反射,平行于第一道反射光线离开颜料表面。第二道光线的波相对与第一道光线会有部分偏移,根据所经过路线的长短不同,偏移大小不同。如果波峰和波峰叠加,波谷和波谷叠加,将强化光波。通过在云母上涂覆不同厚度的二氧化钛,可以得到从银白,经过黄色,红色,蓝色,直到绿色(膜厚从低到高)。珠光颜料被广泛应用于油漆、油墨、涂料、塑料、印刷油墨、人造革、建筑材料、化妆品、纸张、包装材料、纺织印花印染、航海等方面。

[0003] 但是,天然云母作为珠光颜料的基体材料有其缺陷:(1) 通过湿磨法研磨和分级得到的云母片虽然可以获得较小的厚度和较大的径厚比(一般要求大于 50),但通常有较宽的厚度分布范围(0.2-1 微米),这样很容易影响镀膜的稳定性,不易制得均一色相的珠光颜料;(2) 当用金属氧化物包覆云母片后,由于云母剥离形成的层面阶层与边缘梯度厚度而使光线发生散射现象,降低了珠光效应;(3) 天然云母含有铁离子等有色的杂质离子,需要采用非常繁杂而费时的操作步骤去除这些杂质离子。

[0004] 因应环境的改变及人们生活质量的需求,珠光颜料再也不能只是适用在一般用途上作为装饰性颜料,而是需具有多功能的珠光颜料,随着环保意识涨起及愈来愈多人类文明病的不断产生,因此产品除了具有颜色的表现性,也因应须具备抗污抗菌等功能。

[0005] 因此珠光颜料进一步可制备成涂料并增加其功能性,使其具有环境清洁力,也就是具有降解有机污染物、分解有害气体的功能。利用二氧化钛光催化剂进行环境净化已经引起了广泛的重视,在二氧化钛光催化剂的制备、光催化活性的提高、光催化剂的固定方面也已经开展了大量的研究工作,因为二氧化钛是一种大带隙半导体,激发二氧化钛粒子需要较高的能量。因此,要表现出高的光催化效率和抗菌效率,对激发二氧化钛粒子的紫外光强度要求较高。然而,自然界中来自太阳光的紫外线强度是很小的。即使在户外,紫外光强度也只能达到 1 毫瓦/平方厘米左右,室内的紫外光强度就更小了,其数量仪为微瓦/平方厘米。因此,使二氧化钛光催化剂在珠光涂料中,在较低的紫外光强度下,具有抗菌、防霉、除臭、降解有机污染物、分解有害气体等自清洁功能将具有市场的应用价值。

[0006] 以珠光颜料制备的涂料进一步也可具有抗菌抗污的功效,以增加产品应用的领域及市场潜力,如墙上的油漆即具有防尘抗污的功能,长效保持墙面的整洁;或是应用在纸张

的油墨时,不易因灰尘的沾染使得颜色的表现性不佳;亦或是可应用于包装材料,包装食物时,食物不易因微生物滋生而导致腐坏的情况发生。

[0007] 以往珠光颜料制备成涂料而要具有其他功效时,往往会以外添加其他抗菌剂或抗污剂等具有功效的试剂以增加涂料的功能,但添加物加入愈多,则添加物之间互相影响的因素则愈大,因此功效的呈现则愈不能显现出来,此种掺混的方式会造成珠光颜料无法表现其特性且不易维持珠光涂料的颜色质量。

[0008] 另外,珠光颜料最广泛使用的市场就是化妆品,应用在皮肤上的化妆品,除了须具备颜色表现性,更重要的是不能对皮肤造成刺激及感染,因此具有抗菌效果且温和的化妆品,同时又具有珠光的颜色表现性,是化妆品所应具备的优点。

发明内容

[0009] 为解决上述技术问题,本发明的目的在于提供一种金属包覆的珠光颜料,其珠光颜料具有高效抗菌、抗污及环境清洁力的功能。

[0010] 为达到上述目的,本发明首先提供了一种金属包覆的珠光颜料,其珠光颜料包括片状基材,其片状基材表面上布满多个间隔排列的二氧化钛纳米棒,形成具有莲花效应的纳米结构,产生抗污及防尘的效果,且所述的片状基材具有全粗糙度 Rz DIN 介于 5-500,其中每一个二氧化钛纳米棒及片状基材上皆沉积多个金属粒子。

[0011] 其中,所述的片状基材可为天然云母片、合成云母片、玻璃片、片状铝粉、片状膨胀珍珠岩、三氧化二铝、二氧化硅等,片状基材的粒径为 2-800 微米,厚度为 0.1-10 微米。

[0012] 其中,所述片状基材可为市售珠光颜料,包括 YB103、YB205、YB219、YB300 及 YB504 等,且所述市售珠光颜料是以云母片、玻璃片、片状铝粉、片状膨胀珍珠岩、三氧化二铝及二氧化硅中的任一种为基材,其中,所述任一种市售珠光颜料的基材表面包覆有二氧化钛、三氧化二铁及二氧化硅中的一种氧化物。

[0013] 其中,所述的珠光颜料进一步可加入金属盐,进行氧化还原反应,使二氧化钛纳米棒上沉积布满金属粒子,金属粒子可为金、钼、钨、铈、银、铁、铜或钡等。

[0014] 其中,所述的二氧化钛纳米棒具有长或宽为 30-60 纳米,高为 5-500 纳米。

[0015] 本发明的有益效果:本发明多个纳米棒形成的纳米结构具有抗污、防尘的功效,且形成的二氧化钛纳米棒亦具有光催化效果,特别是当银粒子沉积在二氧化钛纳米棒上时,还可以进一步具有提高光催化活性及抗菌的功效。

附图说明

[0016] 图 1 三氧化二钛纳米棒包覆珠光颜料的示意图

[0017] 图 2 金属包覆珠光颜料的示意图

[0018] 图 3 片状基材分布情形的 500 倍 SEM 上视放大图

[0019] 图 4 片状基材表面微观结构的 50000 倍 SEM 上视放大图

[0020] 图 5 片状基材表面微观结构的 TEM 截面放大图

具体实施方式

[0021] 本发明在于提供一种珠光颜料,其中珠光颜料中所使用的是片状基材,此片状基

材可为天然云母片、合成云母片、玻璃片、片状铝粉、片状膨胀珍珠岩、三氧化二铝、二氧化硅等,而此片状基材的粒径为 2-800 微米,厚度为 0.1-10 微米。此外,要强调的是,本发明并非如先前技术以涂覆一层或多层二氧化钛及其它金属氧化物以使能在基材上形成膜;而本发明是利用在基材上生长多个彼此间隔的柱状三氧化二钛 (Ti_2O_3) 纳米棒,使得柱状三氧化二钛 (Ti_2O_3) 纳米棒排列在基材上,并再利用反应速率、反应时间及酸碱值 (pH) 等制备方法来控制三氧化二钛纳米棒的成长高度,藉以决定珠光颜料的色彩效果;其中,本发明所形成三氧化二钛纳米棒的形状是接近圆锥体与圆柱体之间的晶型,但本发明并不加以限制纳米棒的晶型;接着,依据制备方法来控制纳米棒形成的数量及每个纳米棒的成长高度,使基材上的纳米棒具有一全粗糙度 Rz DIN,此全粗糙度 Rz DIN 的计算方式为:在片状基材上取五个样本的纳米棒长度的平均全粗糙高度,也就是取五个柱状 Ti_2O_3 纳米棒的高度并取平均值,而得到数个平均值会产生一范围的值,此种制备方式使珠光颜料色彩控制的再现性提高及不会因如背景技术所述的基材有缺陷而影响珠光颜料的特性,且使此颜料的应用领域更广泛。

[0022] 接着,本发明进一步提供一种金属包覆的珠光颜料,利用前述制备方法生长多个三氧化二钛纳米棒于珠光颜料的基材后,再加入金属盐,以产生氧化还原反应,使三氧化二钛氧化成二氧化钛,而金属则还原并沉积在彼此间隔排列的二氧化钛 (TiO_2) 纳米棒及二氧化钛 (TiO_2) 纳米棒间隔间的基材上,此时珠光颜料则形成另一种色相的颜色,利用不同金属的沉积结果来变化珠光颜料的色彩,利用金属的光线干涉效果,使得珠光颜料的色彩增添另一种金属的闪光效果。

[0023] 要进一步说明的是,当 Ti_2O_3 氧化还原成 TiO_2 及金属粒子沉积于 TiO_2 纳米棒表面后,其 Ti_2O_3 纳米棒的高度会因金属粒子大小而有些微差距,在本发明中,这些微差距忽略不计,因此, Ti_2O_3 纳米棒成长后的高度会被视为与 TiO_2 纳米棒的高度相同,且所得到的全粗糙度 Rz DIN 数值,将以 Ti_2O_3 纳米棒成长后的高度而定,因此 Ti_2O_3 纳米棒与 TiO_2 纳米棒所得到的全粗糙度 Rz DIN 数值会被视为相同。

[0024] 在本发明的一较佳实施例中,当还原在二氧化钛纳米棒及基材上的金属为银时,此珠光颜料则具有抗菌效果,而具有抗菌效果的主要原因是,因为纳米棒形成的纳米结构具有全粗糙度,故可以藉由纳米棒的全粗糙度所增加的面积,使得本发明的珠光颜料具有高面积的金属银沉积效果,也因此提高了珠光颜料的抗菌效果。而具有高抗菌效果的珠光颜料则可应用在化妆品上。此外,除了抗菌效果外,以整体基材来看时,生长在基材上的纳米棒形成的纳米结构具有莲花效应,使珠光颜料具有防尘抗污作用,可以避免灰尘沾附在颜料上,导致身体的皮肤会因为灰尘造成过敏或感染,且也可避免颜料过度附着在皮肤上,导致卸妆困难的情况发生。具有杀菌力的珠光化妆品组合物可广泛应用在指甲上光剂、口红、唇彩、睫毛膏、眼影或腮红的配制品上。

[0025] 在本发明的另一较佳实施例中,也可进一步将具有抗菌及防尘抗污效果的珠光颜料制备成涂料,提供一种具有杀菌及防尘抗污能力的珠光涂料。

[0026] 而因为三氧化二钛可藉由氧化形成二氧化钛,故可利用控制实验条件中的反应速率、反应时间及酸碱值 (pH) 来使三氧化二钛氧化形成具有光催化活性的二氧化钛纳米棒晶型,如锐钛矿型二氧化钛,形成在颜料的基材上,使得珠光颜料可以具有光催化效果,使颜料具有环境清洁力,也就是具有降解有机污染物、分解有害气体的功能,且当金属银还原

在二氧化钛纳米棒及基材上后,由于银的存在,可进一步提高光催化活性。

[0027] 光催化的机制主要是当二氧化钛 (TiO_2) 光触媒受到大于二氧化钛能隙宽度的光线照射后,其物理结构中价电带的电子会被激发至导电带,形成自由电子,价电带的电子受激发脱离后,将形成电洞,因而产生电子-电洞对。其中电子具有还原性,电洞具有氧化性,电洞会和二氧化钛表面上的氢氧根离子反应生成氧化性很高的氢氧根离子自由基,电子会和氧分子结合形成超氧离子,活泼的氢氧根离子自由基与超氧离子会把有机物分解变为二氧化碳与水,以及分解有害气体,藉以有效达到环境清洁的效果。

[0028] 另外,二氧化钛纳米棒所形成的纳米结构表面,其中纳米棒之间的结构空间,使得进入这种纳米结构的光并不会产生干涉及绕射,因而降低了入射光由于折射率差异而造成的反射,而具有抗反射能力,进一步提升了光催化效果。

[0029] 因此也可进一步将具有光催化效果的珠光颜料制备成涂料,提供一种具有环境清静力的珠光涂料。

[0030] 此外,本发明也可利用市售的珠光颜料 (YB103、YB205、YB219、YB300、YB504 等) 直接成长三氧化二钛纳米棒于市售颜料上,得到不同色相颜色的颜料,其中市售珠光颜料可以是云母片、玻璃片、片状铝粉、片状膨胀珍珠岩、三氧化二铝及二氧化硅中的任一种为基材,且任一种市售珠光颜料的基材表面包覆有二氧化钛、三氧化二铁及二氧化硅中的一种氧化物。

[0031] 为具体披露并证实本发明的珠光颜料的技术特征与效用,提出下述实施例加以对照说明本发明的优点特质。以下各实施例 (1-8) 是说明不同结构的珠光颜料及其生产方法,以及珠光涂料的制备和应用。

[0032] 实施例 1:本实施例提供了一种珠光颜料,其结构为:

[0033] (1) 如图一所示,在片状基材 1 表面形成多个柱状间隔排列的 Ti_2O_3 纳米棒 2,片状基材 1 可为天然云母片、合成云母片、玻璃片、片状铝粉、片状膨胀珍珠岩、三氧化二铝、二氧化硅等,片状基材 1 的粒径可为 2-800 微米,厚度可为 0.1-10 微米,本发明是利用三氯化钛盐酸水溶液缓慢滴加至含有片状基材 1 的溶液中,使三氯化钛水解成三氧化二钛并吸附在片状基材 1 上,形成一 Ti_2O_3 纳米棒 2,其中 Ti_2O_3 纳米棒 2 可依据反应速率、反应时间及酸碱值 (pH 值) 控制 Ti_2O_3 纳米棒 2 的高度,以形成不同颜色的珠光颜料,也就是利用 Ti_2O_3 纳米棒 2 在片状基材表面上成长的高度不同,使得片状基材表面所产生的干涉颜色也就不同,此时珠光颜料呈现的色相颜色也就不同。在本实施例中,当三氯化钛溶液滴加 8-12 小时,反应过程中的 pH 值控制在 1.5-2.5, Ti_2O_3 纳米棒 2 成长高度为 60-80 纳米,而 Ti_2O_3 纳米棒 2 成长的长度及宽度皆为 30-60 纳米,使得多个间隔排列的柱状 Ti_2O_3 纳米棒 2,会在片状基材 1 表面上形成一粗糙表面,而具有全粗糙度 R_z DIN 介于 60-80,且可得到一淡蓝色珠光颜料;根据 Ti_2O_3 纳米棒 2 不同的成长高度,其颜色变化如下:当成长至 5-80 纳米时,都是淡蓝色;80-100 纳米时,干涉的颜色为金色;成长至 110 纳米时,干涉的颜色为红色;成长至 125 纳米时,干涉的颜色为蓝色;成长至 140 纳米时,干涉的颜色为绿色;以此类推,之后 Ti_2O_3 纳米棒 2 又继续成长,以每隔 15 纳米成长高度持续成长至 500 纳米,则会以金色,红色,蓝色,绿色的循环顺序,产生不同干涉颜色的变化。较佳的情况, Ti_2O_3 纳米棒 2 的成长高度可为 5 ~ 500 纳米,因此具有全粗糙度 R_z DIN 介于 5 ~ 500。且珠光颜料因表面形成多个 Ti_2O_3 纳米棒 2 的纳米结构而具有莲花效应,产生抗污及防尘的效果。

[0034] 实施例 2:本实施例提供了一种金属包覆的珠光颜料,其结构为:

[0035] (1) 如图二所示,接续实施例 1 的后续步骤,进一步提供另一种珠光颜料。(2) 利用实施例 1 的珠光颜料上的 Ti_2O_3 的还原性,与金属盐进行氧化还原反应后,使 Ti_2O_3 被氧化成 TiO_2 ,金属粒子 4 则被还原并沉积在 TiO_2 纳米棒 3 及片状基材上 1;其中,金属盐可为氯金酸、氯钼酸、氯化钨、氯化钡、氯化铯、氯化铁、硝酸铜和乙酸钡等金属盐的任一种或两种以上的组合。接着,根据使用不同金属粒子 4 沉积在 TiO_2 纳米棒 3 及片状基材 1 上,则可得不同金属包覆的珠光颜料,例如以氯金酸水溶液,进行氧化还原反应后,则可得一蓝色的金包覆的珠光颜料;另外,当以其他金属盐进行氧化还原反应后,则可以得到一相同颜色但不同金属包覆的珠光颜料,当利用 Ti_2O_3 纳米棒 2 在珠光颜料表面上成长的高度不同,珠光颜料表面所产生的干涉颜色才会不同,此时珠光颜料呈现的色相颜色也就不同(如实施例 1 所述);另外,当进一步使 Ti_2O_3 氧化成 TiO_2 ,多个金属粒子沉积于每一二氧化钛纳米棒及片状基材上时,则不同成长高度的 TiO_2 的颜色变化如下:当成长高度为 5-80 纳米时,则由淡蓝色变成蓝色;80-100 纳米时,干涉的颜色则由金色变成深金色;成长高度为 110 纳米时,干涉的颜色为则由红色变成深红色;成长至 125 纳米时,干涉的颜色为则由蓝色变成深蓝色;成长至 140 纳米时,干涉的颜色则由绿色变成深绿色;以此类推,之后 TiO_2 纳米棒的不同成长高度,以每隔 15 纳米成长高度持续成长至 500 纳米,则会以深金色,深红色,深蓝色,深绿色的循环顺序,产生不同干涉颜色的变化。同样地,本实施例的珠光颜料因表面形成多个 Ti_2O_3 纳米棒 2 或 TiO_2 纳米棒 3 的纳米结构而具有莲花效应,产生抗污及防尘的效果。

[0036] 实施例 3:本实施例提供了一种珠光颜料,其结构为:

[0037] (1) 以市售珠光颜料(YB103、YB205、YB219、YB300、YB504 等)在其表面上进行 Ti_2O_3 纳米棒反应成长,依据三氯化钛溶液的滴加时间来控制 Ti_2O_3 纳米棒的成长高度,进行反应 8 至 12 小时后,pH 值控制在 1.5-2.5, Ti_2O_3 纳米棒成长高度为 60-80 纳米,且具有长为 30-60 纳米,宽为 30-60 纳米,而多个柱状间隔排列的 Ti_2O_3 纳米棒,会在其表面上形成一粗糙表面,而具有全粗糙度 Rz DIN 介于 60-80,且可得到 Ti_2O_3 包覆的珠光颜料,且珠光颜料因表面形成多个 Ti_2O_3 纳米棒的纳米结构而具有莲花效应,产生抗污及防尘的效果。

[0038] 接着,(2) 利用市售珠光颜料上的 Ti_2O_3 的还原性,与金属盐进行氧化还原反应,其中金属盐可为氯金酸、氯钼酸、氯化钨、氯化钡、氯化铯、氯化铁、硝酸铜和乙酸钡等金属盐的任一种或两种以上的组合, Ti_2O_3 则氧化成 TiO_2 ,金属粒子则被还原并沉积在 TiO_2 纳米棒及基材上,利用不同金属的沉积结果来变化珠光颜料的色彩,利用金属的光线干涉效果,使得珠光颜料的色彩增添另一种金属的闪光效果,例如以珠光颜料 YB103 在其表面上进行 Ti_2O_3 纳米棒反应成长后,可得到一淡蓝色珠光颜料,之后以氯金酸溶液进行氧化还原反应后,可得到一蓝色的金包覆的珠光颜料,同样的,以上述的其他金属盐进行氧化还原反应后,也可得到一蓝色的但不同金属包覆的珠光颜料;或者,以珠光颜料 YB205 在其表面上进行 Ti_2O_3 纳米棒反应成长后,可得到一金色珠光颜料,之后以氯金酸溶液进行氧化还原反应后,可得到一深金色的金包覆的珠光颜料,同样的,以上述的其他金属盐进行氧化还原反应后,也可得到一深金色的但不同金属包覆的珠光颜料;又,以珠光颜料 YB219 在其表面上进行 Ti_2O_3 纳米棒反应成长后,可得到一紫色珠光颜料,之后以氯金酸溶液进行氧化还原反应后,可得到一紫色的金包覆的珠光颜料,同样的,以上述的其他金属盐进行氧化还原反

应后,也可得到一紫色的但不同金属包覆的珠光颜料;再者,以珠光颜料 YB300 在其表面上进行 Ti_2O_3 纳米棒反应成长后,可得到一金色珠光颜料,之后以氯金酸溶液进行氧化还原反应后,可得到一金色的金包覆的珠光颜料,同样的,以上述的其他金属盐进行氧化还原反应后,也可得到一金色的但不同金属包覆的珠光颜料;另外,以珠光颜料 YB504 在其表面上进行 Ti_2O_3 纳米棒反应成长后,可得到一棕色珠光颜料,之后以氯金酸溶液进行氧化还原反应后,可得到一红棕色的金包覆的珠光颜料,同样的,以上述的其他金属盐进行氧化还原反应后,也可得到一红棕色的但不同金属包覆的珠光颜料。实施例 3 所举例的不同干涉颜色的变化,皆为基于 Ti_2O_3 纳米棒成长高度为 60-80 纳米的情况下,若进一步再增加 Ti_2O_3 纳米棒成长高度,则会产生另一干涉颜色的变化。另外,珠光颜料因表面形成多个 TiO_2 纳米棒的纳米结构而具有莲花效应,产生抗污及防尘的效果。

[0039] 实施例 4:本实施例提供了一种银包覆的珠光颜料,其结构为:

[0040] (1) 接续实施例 1 的后续步骤,进一步提供另一种珠光颜料。(2) 利用实施例 1 的珠光颜料上的 Ti_2O_3 的还原性,与金属盐进行氧化还原反应,其中金属盐为硝酸银, Ti_2O_3 则氧化成 TiO_2 , 金属银则被还原并沉积在 TiO_2 纳米棒及片状基材上,此时珠光颜料则形成另一种色相的颜色,得到一蓝色的银包覆的珠光颜料,且珠光颜料因表面形成多个 Ti_2O_3 纳米棒或 TiO_2 纳米棒的纳米结构而具有莲花效应,产生抗污及防尘的效果,并具有全粗糙度 Rz DIN 值,以及多个纳米棒上又形成多个银粒子的粗糙表面,导致银粒子的表面积增加,造成抗菌的效果提升。

[0041] 如图三所示,其为片状基材分布的情形,每一片基材的厚度约为 700 纳米至 1 微米之间;如图四所示,为图三中的每个片状基材表面上的微观结构的 SEM 上视图;由图四可以看出 Ti_2O_3 纳米棒经氧化还原成 TiO_2 纳米棒后的分布情形,形成多个柱状 TiO_2 纳米棒彼此间隔排列在片状基材上的结构,使得片状基材表面上形成一粗糙表面,而具有全粗糙度 Rz DIN 介于 60-80,且 TiO_2 纳米棒具有长为 30-60 纳米,宽为 30-60 纳米,其中每个柱状 TiO_2 纳米棒表面也沉积多个金属粒子,其金属粒子为银粒子,使得片状基材及每个柱状 TiO_2 纳米棒表面上覆盖了金属粒子。

[0042] 如图五所示, TiO_2 纳米棒成长高度 L1 为 60-80 纳米,且可由每个柱状 TiO_2 纳米棒表面看出具有沉积多个金属粒子,其金属粒子为银粒子。

[0043] 一较佳情形下,全粗糙度 Rz DIN 介于 60-80, TiO_2 纳米棒为圆柱体,因此,在单面片状基材的单位面积下银表面积可增加 80 ~ 91%,使得抗菌效果可以大伏幅度增加。

[0044] 除了增加银表面积可增加抗菌效果外,抗菌表面的结构形态(如二氧化钛纳米棒形成粗糙的纳米结构表面)也是增加抗菌效果的因素之一,利用 TiO_2 纳米棒之间的结构空间,形成一通道,使通道中的银粒子游离出银离子时,可藉由通道释放出来,使其产生一局部高浓度的银离子范围,具有减少抗菌所需时间的效果。

[0045] 实施例 5:本实施例提供了一种金属银包覆珠光颜料的制备方法,其生产方法包括以下步骤:(1) 60 克云母(粒径为 10-60 微米,水含量 33%) 在 500 毫升水中搅拌进行悬浮并在氮气环境下加热至 50-80 度,及调节水溶液 pH 值等于 1.5-2.5;(2) 以每秒 4-10 滴的速度加入 10-20% 三氯化钛盐酸水溶液,并同时以氢氧化钠水溶液调节 pH 值并维持 pH 介于 1.5-2.5,反应进行 8 至 12 小时,滴加完毕后,在 50-80 度下继续搅拌 30 分钟,三氯化钛水解成三氧化二钛并吸附在云母的片状结构上,形成多个间隔排列的三氧化二钛的纳米

棒在片状结构上, Ti_2O_3 纳米棒成长高度为 60-80 纳米, 且具有长为 30-60 纳米, 宽为 30-60 纳米, 而多个柱状间隔排列的 Ti_2O_3 纳米棒, 会在其表面上形成一粗糙表面, 而具有全粗糙度 R_z 介于 60-80, 且可得到 Ti_2O_3 包覆的淡蓝色珠光颜料, 进一步若继续反应使 Ti_2O_3 纳米棒的成长高度增加, 就会产生如同实施例 1 所述的以金色, 红色, 蓝色, 绿色的循环顺序, 产生干涉颜色的变化。较佳的情况, Ti_2O_3 纳米棒 2 的成长高度可为 5 ~ 500 纳米, 因此具有全粗糙度 R_z 介于 5 ~ 500。且珠光颜料因表面形成多个 Ti_2O_3 纳米棒或 TiO_2 纳米棒的纳米结构而具有莲花效应, 产生抗污及防尘的效果; (3) 进行过滤及水洗; (4) 重新分散过滤物至水中, 在氮气环境下加热至 50-80 度, 缓慢加入 5-10% (g/ml) 20 毫升硝酸银水溶液并搅拌 1-3 小时, 二氧化钛纳米棒与硝酸银水溶液进行氧化还原反应, 使 Ti_2O_3 氧化成 TiO_2 , 得到每一二氧化钛纳米棒及片状基材上皆沉积多个银粒子, 则不同成长高度的 TiO_2 的颜色变化如下: 当成长高度为 5-80 纳米时, 则由淡蓝色变成蓝色; 80-100 纳米时, 干涉的颜色则由金色变成深金色; 成长高度为 110 纳米时, 干涉的颜色为则由红色变成深红色; 成长至 125 纳米时, 干涉的颜色为则由蓝色变成深蓝色; 成长至 140 纳米时, 干涉的颜色则由绿色变成深绿色; 以此类推, 之后 TiO_2 纳米棒的不同成长高度, 以每隔 15 纳米成长高度持续成长至 500 纳米, 则会以深金色, 深红色, 深蓝色, 深绿色的循环顺序, 产生不同干涉颜色的变化; (5) 进行过滤、水洗及干燥。

[0046] 实施例 6: 本实施例提供了一种具有环境清净力的珠光涂料, 其生产方法包括以下步骤: (1) 接续实施例 1、实施例 2 或实施例 4 的后续步骤, 在形成多个 TiO_2 纳米棒的纳米结构的珠光颜料后, 纳米结构及 TiO_2 的光催化效果使得制备后的珠光涂料具有自清洁效果, 且珠光颜料因表面形成多个 TiO_2 纳米棒的纳米结构而具有莲花效应, 产生抗污及防尘的效果, 且因在基材上形成多个纳米棒, 使得表面积增加, 即使在较低的紫外光强度, 仍可表现出高的光催化效果, 而当 TiO_2 纳米棒上沉积布满银粒子后, 银粒子的存在则具有增进光催化活性的效果, 使得在可见光下, 仍可具光催化效果, 进一步更提升环境的清净力。(2) 加入成膜树脂及添加剂调制成涂料, 如表 2 配比所示的样品 1 及样品 2, 成膜树脂可为环氧树脂、丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚硅氧烷树脂、乙烯基聚合物树脂、聚酯树脂、氨基塑料树脂或聚酯树脂, 添加剂可为成膜助剂、消泡剂、增稠剂、分散剂、防沉剂、流平剂及湿润剂等任一种或两种以上的组合, 分散剂包括聚丙烯酰胺、聚羧酸盐、聚醚类醇胺盐等; 成膜助剂包括 Texanol 酯醇、LusolvanFBH、Coasol、DBE-IB、DPNB、Dowanol ph 等; 消泡剂包括有机硅消泡剂、聚醚消泡剂等; 增稠剂为纤维素醚及其衍生物等。重要的是珠光颜料在制备成具有环境清净力的涂料后, 涂料的颜色变差小, 且整体上存在均匀的光均匀色。

[0047] 而在应用方面, 可以广泛利用在建筑材料的室内结构涂料、亭台、室内装饰用等, 室内用光催化涂料可用于各种室内场所, 直接涂覆于石膏板、木材、木质纤维板、塑料、油漆、复合材料、金属、瓷砖等内墙基材表面, 也可涂覆于地板砖、灯具、窗帘、卫生瓷洁具等家具表面, 产生杀菌、抑菌及去除有机污染物等净化空气功能; 另外, 也可在户外使用, 如汽车、公交车等交通工具及室外的路面、隔离墩、路边沿、栏杆等, 可以有效吸收分解汽车尾气或是户外环境造成的污染, 因此, 将是治理越来越多汽车排放的尾气造成的污染的应用方向。

[0048] 实施例 7: 本实施例提供了一种具有杀菌力的珠光涂料, 其生产方法包括以下步骤: (1) 接续实施例 4 的后续步骤, 将具有银包覆 TiO_2 纳米棒的珠光颜料制备成涂料。(2)

加入成膜树脂、添加剂及溶剂调制成涂料,如表 2 配比所示的样品 2,成膜树脂可为环氧树脂、丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚硅氧烷树脂、乙烯基聚合物树脂、聚醚树脂、氨基塑料树脂或聚酯树脂,添加剂可为成膜助剂、消泡剂、增稠剂、分散剂、防沉剂、流平剂及湿润剂等任一种或两种以上的组合,分散剂包括聚丙烯酰胺、聚羧酸盐、聚醚类醇胺盐等;成膜助剂包括 Texanol 酯醇、LusolvanFBH、Coasol、DBE-IB、DPNB、Dowanol pph 等;消泡剂包括有机硅消泡剂、聚醚消泡剂等;增稠剂为纤维素醚及其衍生物等。重要的是珠光颜料在制备成具有杀菌力的珠光涂料后,涂料的颜色变差小,且整体上存在均匀的光均匀色,且抗菌的功能仍具有其效果。

[0049] 实施例 8:本实施例提供了一种具有杀菌力的珠光化妆品组合物,其生产方法包括以下步骤:(1) 根据实施例 4 的实验步骤,并依据反应速率、反应时间及 pH 值控制 TiO₂ 纳米棒的高度,使珠光颜料包覆不同成长高度的二氧化钛纳米棒以形成不同颜色的珠光化妆品组合物,并在 TiO₂ 纳米棒及片状基材上沉积金属银使其具抗菌效果,其中二氧化钛纳米棒的成长高度可为 5 ~ 500 纳米,而不同成长高度的 TiO₂ 纳米棒的颜色变化如下:当成长高度为 5-80 纳米时,则为蓝色;80-100 纳米时,则为深金色;成长高度为 110 纳米时,则为深红色;成长至 125 纳米时,则为深蓝色;成长至 140 纳米时,则为深绿色;以此类推,之后 TiO₂ 纳米棒的不同成长高度,以每隔 15 纳米成长高度持续成长至 500 纳米,则所述珠光化妆品组合物的颜色会以深金色,深红色,深蓝色,深绿色的循环顺序,产生不同干涉颜色的变化,得到具有杀菌力的珠光化妆品组合物,可应用在指甲上光剂、口红、唇彩、睫毛膏、眼影或腮红的配制品。

[0050] 表 1 抑菌测试表

[0051]

菌种	对照组 (不含样品)	YB219			YB219Ag		
		2.5%	5%	10%	2.5%	5%	10%
大肠杆菌	长菌	未长菌	未长菌	未长菌	未长菌	未长菌	未长菌
金黄色葡萄球菌	长菌	长菌	长菌	长菌	未长菌	未长菌	未长菌

[0052] 表 2 珠光涂料的配方表

[0053]

样品	成膜树脂 (%)	添加剂(%)				溶剂 (%)	TiO ₂ - 珠光颜料 (%)	银-TiO ₂ - 珠光颜料(%)
		成膜	消泡剂	增稠剂	分散剂			

[0054]

		助剂						
1	30-70	1-5	0-1	0.1-5	1-5	60-110	1-10	0
2	30-70	1-5	0-1	0.1-5	1-5	60-110	0	1-10

[0055] 表 3 珠光涂料的光催化及抗菌测试表

[0056]

样品	光催化效果(降解率%)				抗菌效果	
	甲醛		一氧化碳		大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
	实验组	对照组	实验组	对照组		
1	85	15	80	20	未长菌	长菌
2	93		90		未长菌	未长菌

[0057] 1. 实验方法

[0058] 表 1 的实验方法参考《消毒技术规范(2002 版)》2.1.8.3 最小抑菌浓度测定试验(琼脂稀释法),实验菌种为大肠杆菌和金黄葡萄球菌。

[0059] 2. 实验结果

[0060] 两种细菌在含样品的培养基上的生长情况见表 1,样品 YB219 为利用本发明的制备方法在市售珠光颜料上吸附多个三氧化二钛纳米棒的结果,而样品 YB219Ag 则是利用吸附在市售珠光颜料上的三氧化二钛纳米棒氧化成二氧化钛纳米棒,以及金属银进行还原反应并沉积在二氧化钛纳米棒上的结果,其抑菌检测结果为:

[0061] (1) 样品 YB219 的三个浓度均能抑制大肠杆菌,对金黄葡萄球菌均无抑制效果。

[0062] (2) 样品 YB219Ag 的三个浓度均能抑制大肠杆菌和金黄葡萄球菌。

[0063] 结果显示,高面积金属银在基材上的沉积,使得能抑制大肠杆菌和金黄葡萄球菌的生长。

[0064] 表 2 为制作成珠光涂料的配方表,样品 1 为在涂料中加入具有光催化效果的 TiO_2 纳米棒包覆的珠光颜料,样品 2 为在涂料中加入具有光催化效果的 TiO_2 包覆的珠光颜料,并在 TiO_2 表面上沉积银粒子。

[0065] 结果显示,如表 3 所示,样品 1 的光催化效果相对于对照组(未加入 TiO_2 纳米棒),具有 85% 的甲醛降解率,以及 80% 的一氧化碳降解率,因此可得知本发明所制备的具有高表面积 TiO_2 纳米棒包覆的珠光颜料制备成的涂料,具有高的光催化效果,而能产生环境的清净力,因此可得知,由于珠光颜料表面上具有多个 TiO_2 纳米棒而形成高表面积具有粗糙度的片状基材,即使将其制备成涂料,也不会影响其 TiO_2 纳米棒的光催化效果;另外,当进一步在 TiO_2 纳米棒上沉积银粒子后,如样品 2,银粒子的存在具有增进光催化活性的效果,使得具有 93% 的甲醛降解率,以及 90% 的一氧化碳降解率,进一步更提升了环境的清净力。

[0066] 再者,样品 2 因为进一步增加高表面积银粒子的沉积,即使将银包覆 TiO_2 纳米棒的珠光颜料制备成涂料,样品 2 也同样具有抗菌效果而能够抑制大肠杆菌及金黄葡萄球菌。

[0067] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

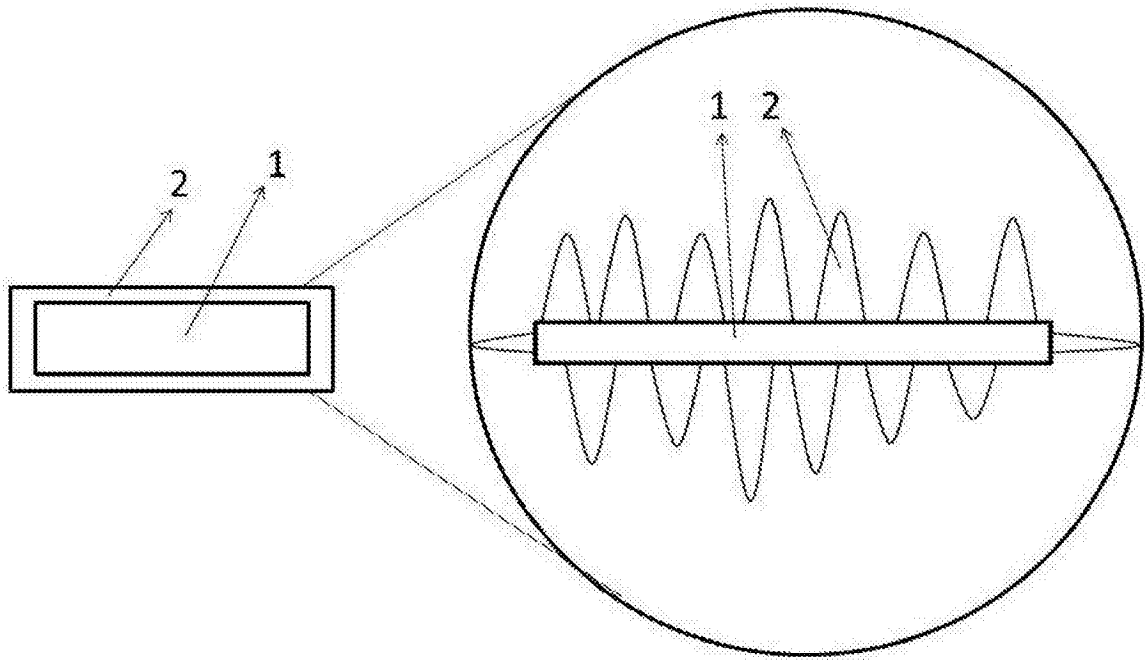


图 1

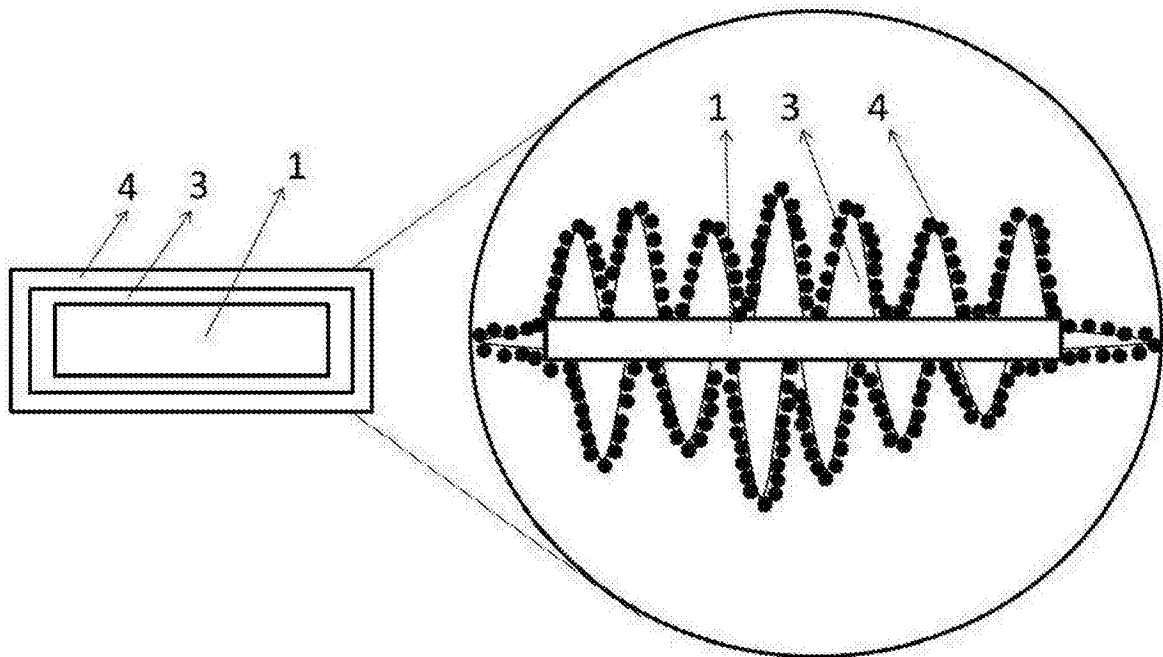


图 2

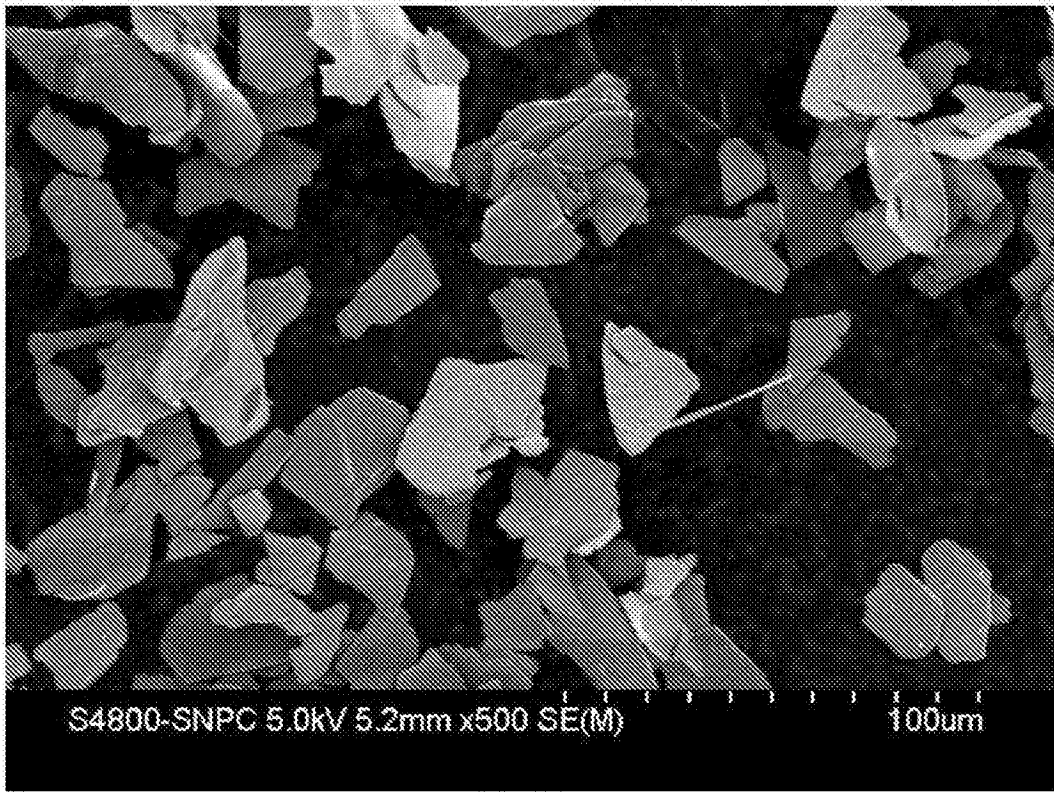


图 3

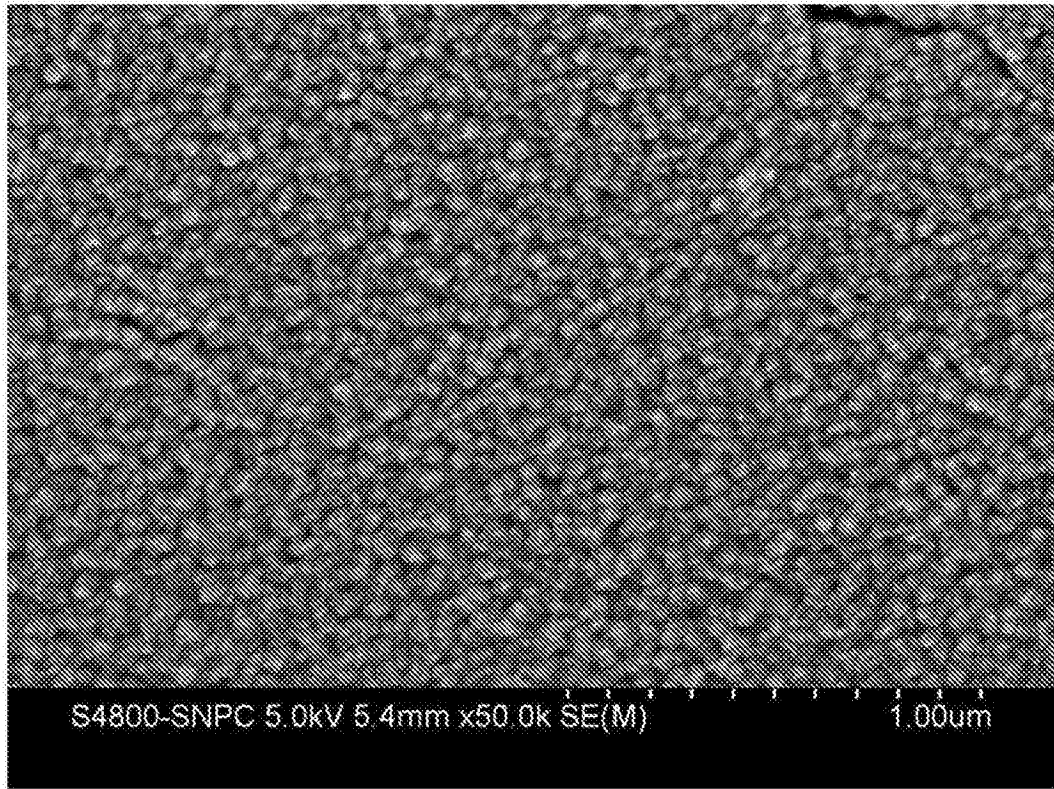


图 4

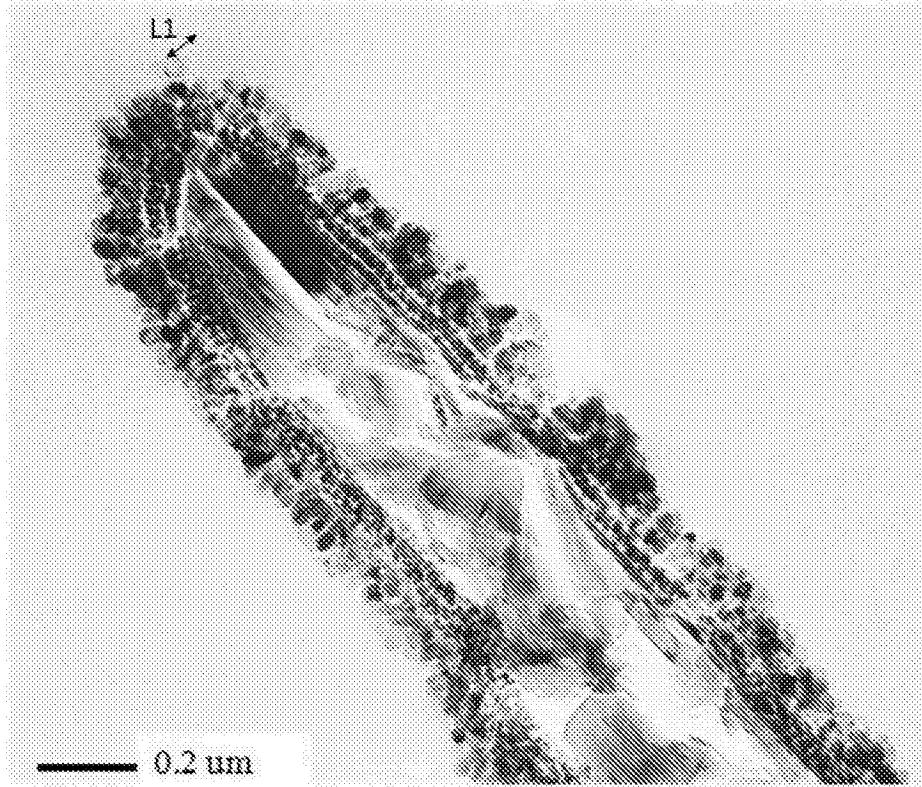


图 5