



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101990566 A

(43) 申请公布日 2011.03.23

(21) 申请号 200980112574.5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009.03.25

C09C 1/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09C 3/06 (2006.01)

12/100,026 2008.04.09 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.10.09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/038199 2009.03.25

(87) PCT申请的公布数据

W02009/126437 EN 2009.10.15

(71) 申请人 太阳化学公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 阿伦·M·霍尔曼

菲利普·斯科特兰

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 陈海涛 樊卫民

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

磁性颜料和提高磁性的方法

(57) 摘要

本发明提供一种珠光颜料和一种提高珠光颜料的磁性的方法。所述珠光颜料具有包含 γ - Fe_2O_3 区域和 α - Fe_2O_3 区域的层。通过下列步骤可提高珠光颜料的磁性:提供具有 Fe_2O_3 层的小片颜料,所述小片颜料具有小于 $0.1 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg}$ 的磁化率;将一部分或全部的所述 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 ;并将一部分或全部的所述 Fe_3O_4 氧化成 γ - Fe_2O_3 。在提供的颜料与所得的颜料之间的色差 (ΔE^*) 不大于约 5。

1. 一种颜料,所述颜料包含基材和层,其中所述层具有 γ - Fe_2O_3 区域和 α - Fe_2O_3 区域。
2. 如权利要求 1 所述的颜料,其中所述基材为小片颜料。
3. 如权利要求 1 所述的颜料,其中所述 γ - Fe_2O_3 区域距基材的距离比所述 α - Fe_2O_3 区域距基材的距离远。
4. 如权利要求 1 所述的颜料,其中所述颜料包含选自天然云母、合成云母、玻璃薄片、金属薄片、滑石、高岭土、 Al_2O_3 小片、 SiO_2 小片、 TiO_2 小片、石墨小片、 BiOCl 、硼硅酸钙、合成氧化铝和氮化硼中的基材。
5. 如权利要求 1 所述的颜料,其中位于所述基材与所述层之间的是选自 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 FeOOH 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 、 BiOCl 和 ZnO 中的一个或多个层。
6. 如权利要求 3 所述的颜料,其中所述层的平均厚度为约 10nm ~ 约 350nm。
7. 如权利要求 1 所述的颜料,其中 α - Fe_2O_3 对 γ - Fe_2O_3 的比为 0.05 ~ 50。
8. 如权利要求 1 所述的颜料,其中所述颜料具有约 0.1×10^{-5} ~ 约 $15 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg}$ 的磁化率。
9. 如权利要求 1 所述的颜料,其中所述颜料另外包含选自 TiO_2 、 FeOOH 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 、 BiOCl 和 ZnO 中的金属氧化物的层,其中所述另外的层与包含 α - Fe_2O_3 和 γ - Fe_2O_3 的所述层的外表面相邻。
10. 如权利要求 1 所述的颜料,其中所述基材为纤维。
11. 一种提高颜料磁性的方法,所述方法包括如下步骤:
 - 1) 提供具有包含 Fe_2O_3 的层的基材,所述基材的磁化率小于 $0.1 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg}$;
 - 2) 将一部分或全部的所述 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 ;
 - 3) 随后将一部分或全部的所述 Fe_3O_4 氧化成 γ - Fe_2O_3 。
12. 如权利要求 11 所述的方法,其中在所述第一步骤中的所述 Fe_2O_3 部分或全部由 α - Fe_2O_3 构成。
13. 如权利要求 11 所述的方法,其中通过氢源来对所述 Fe_2O_3 进行还原。
14. 如权利要求 11 所述的方法,其中通过在氧化气氛中将所述颜料加热至超过约 350°C 来对所述 Fe_3O_4 进行氧化。
15. 如权利要求 11 所述的方法,其中所述颜料包含选自天然云母、合成云母、玻璃薄片、金属薄片、滑石、高岭土、 Al_2O_3 小片、 SiO_2 小片、 TiO_2 小片、石墨小片、 BiOCl 、硼硅酸钙、合成氧化铝和氮化硼中的基材。
16. 如权利要求 15 所述的方法,其中位于所述基材与所述氧化铁层之间的是选自 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 FeOOH 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 、 BiOCl 和 ZnO 中的一个或多个层。
17. 如权利要求 11 所述的方法,其中在氧化之后,所述颜料具有约 0.1×10^{-5} ~ 约 $15 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg}$ 的磁化率。
18. 如权利要求 11 所述的方法,其中所述颜料在还原之前和在氧化之后的色差 (ΔE^*) 不大于约 5。
19. 一种颜料,所述颜料通过包括如下的步骤形成:
 - 1) 提供小片颜料;
 - 2) 提高质量磁化率;其中在提供的颜料与由步骤 2 所得的颜料之间的色差 (ΔE^*) 不大于约 5。

20. 如权利要求 19 所述的颜料,其中由步骤 2 所得的颜料具有约 0.05 ~ 约 50 的 α -Fe₂O₃ 对 γ -Fe₂O₃ 的比。

21. 如权利要求 19 所述的颜料,其中由步骤 2 所得的颜料具有约 0.1×10^{-5} ~ 约 15×10^{-5} m³/kg 的磁化率。

22. 一种组合物或制品,所述组合物或制品包含权利要求 19 的由步骤 2 所得的颜料,其中所述组合物选自涂料、油墨、塑料或油漆。

23. 如权利要求 22 所述的组合物或制品,其中所述组合物或制品另外包含由步骤 1 提供的颜料。

24. 如权利要求 22 所述的涂料,其中将所述涂料用于汽车应用中。

磁性颜料和提高磁性的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本发明特此要求 2008 年 4 月 9 日提交的序列号为 12/100, 026、发明名称相同的非临时专利申请的权益,在此通过参考的方式将其整体内容引入到本文中。

背景技术

[0003] 珍珠连同宝石(例如,金刚石、红宝石、绿宝石、黄玉、蛋白石、玉石)和贵金属(例如,金、银、铂)都是人类几千年来最珍贵的财产(或奢侈品)。除了它们天然的美丽、亮丽的颜色和光泽之外,它们还经常与社会地位和富裕水平相关。因此,并不意外,化妆品的趋势是,利用较不昂贵的材料如干涉颜料(例如,金属氧化物包覆的云母)仿制或重现珍珠、宝石和贵金属的这些“天然的”和“有美感的”外观。最普通类型的有效颜料为微粉化的二氧化钛、金属氧化物包覆的云母、金属氧化物包覆的氧化铝、金属氧化物包覆的二氧化硅、碱式碳酸铅、氯化氧铋和天然鱼银(fish silver)。

[0004] 金属氧化物包覆的云母颜料的特征在于,优异的光学、化学、机械、毒物学和环境性能。能够单独使用天然或合成的云母和替代载体如铝薄片或 SiO_2 小片,或者将其用作二氧化钛、氧化铁(Fe_2O_3 或 Fe_3O_4)、亚铁氰化铁(铁蓝或普鲁士蓝)、氧化锡和氧化铬的载体。由这些包覆的云母系颜料限定的颜色取决于包覆层所用涂料的类型(例如金属氧化物、着色剂等)、包覆层的层厚度和数目。

[0005] 在天然珍珠中,最昂贵的是黑珍珠,其伴随有各种底色和变色(color flops)。在化妆品中准确模仿这种有美感的光学效果是化妆品颜料的制造商和配方设计师面对的最高挑战之一。对这些颜料的传统方法是暗色的纯色无机颜料(例如,黑色氧化铁或炭黑)与白色扁平状珠光颜料(例如 TiO_2 包覆的云母、 TiO_2 包覆的硼硅酸盐、 TiO_2 包覆的氧化铝)共混。所述扁平状干涉颜料提供了光泽、亮度(反射)、透明度和场(field)深度。纯色颜料提供了黑色的底色和表面覆盖度。然而,相对于天然珍珠,这种类型的共混物通常呈现太多的“更脏(dirtier)”、“缺乏光泽”和“缺乏透明度”。造成这种问题的主要原因是纯色颜料颗粒弄脏了白色珍珠颜料的平滑表面,这导致光发生散射并破坏了光的干涉。

[0006] 金属氧化物包覆的小片颜料可以为磁性的或显示磁化率的颜料。当放入液体涂料中时,可通过外部施加的磁场对包覆的颜料区域进行排列,并产生视角闪色的或取决于角度的光学效应。可以将这种效果用于产生二维或三位图象的印象。在对颜料进行排列之后,可将涂料固化以巩固光学效果。在美国专利 6, 589, 331、6, 902, 807、5, 223, 360、6, 759, 097 和 7, 258, 900 中对颜料的例子及其排列方法进行了讨论。

[0007] 广泛使用金属色泽(铜色、青铜色、栗色/黄褐色色调、金色等)的珠光颜料并能够将其应用于诸如装饰性化妆品、塑料、高级安全印刷以及汽车和工业涂料的领域中。目前可商购的产品包含:默克公司的 Iriodin[®]、Xirallic[®]、Timiron[®]、Xirona[®] 和 Colorona[®] 产品(lines);巴斯夫公司的 Cloisonné[®] 和 Timica[®] 产品(lines);太阳化学公司的 SunPearl[®] 和 Sunshine[®] 产品(lines)。通常通过在小片状基材如云母、 Al_2O_3 小片、硼硅酸钙或其它层状基材的表面上沉积 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (赤铁矿)来将这些颜料产品(lines)中包含的

金属珠光色调（青铜色、铜色、黄褐色等）显现出来。这种类型的单层颜料具有与氧化铁层的厚度直接相关的干涉色合并的黄-红吸收色。能够利用光反射、吸收和干涉的这种组合来制造从金色到深栗色色调的光泽的珠光效果。另外，由于氧化铁吸收一部分入射光，所以通过相对于透明的 TiO_2 包覆的珠光颜料和不透明的金属效应颜料（如铝薄片）的中间遮盖力来限定这些颜料。

[0008] 由利用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 包覆的小片状基材构成的珠光颜料通常具有约 $0.01 \sim 0.02 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg}$ 的质量磁化率值。由此，不易将这些颜料应用于利用外部磁场来控制颜料取向的印刷工艺例如在美国专利 5, 223, 360、6, 645, 286 和 6, 759, 097 中所述的工艺中。通过高得多的磁化率来限定利用 Fe_3O_4 （磁铁矿）包覆的小片状基材。例如，**Colorona®** Blackstar Red 和 Blackstar Gold 分别具有 $11.56 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg}$ 和 $11.08 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg}$ 的质量磁化率值。能够将这种颜料用于磁性排列的涂料应用中；然而，通常将它们限定在非常窄的色彩空间内（暗色调或具有柔和的干涉色的暗色调）。

[0009] 因此，非常需要具有更高的磁化率、更多颜色且更易于制造的颜料。

发明内容

[0010] 通过提供包含基材和层的颜料可解决上述和其它不足，其中所述层具有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 区域和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 区域。

[0011] 可以通过下列步骤来提高颜料的磁性：提供具有 Fe_2O_3 层的小片颜料，所述小片颜料具有小于 $0.1 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg}$ 的磁化率；将一部分或全部的所述 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 ；以及将一部分或全部的所述 Fe_3O_4 氧化成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

[0012] 在一个实施方案中，制备颜料的方法包括如下步骤：提供小片颜料；提高质量磁化率；其中在提供的颜料与制得的颜料之间的色差（ ΔE^* ）不大于约 5。

[0013] 在另一个实施方案中，可通过包括如下的步骤来形成颜料：提供小片颜料；提高质量磁化率，其中在提供的颜料与制得的颜料之间的色差（ ΔE^* ）不大于约 5。

[0014] 根据附图及其描述将使这些和其它目的以及优点变得明显。

具体实施方式

[0015] 提高颜料磁性的方法包括下列步骤：提供磁化率小于 $0.1 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg}$ 的具有 Fe_2O_3 层的小片颜料；将一部分或全部的所述 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 ；以及将一部分或全部的所述 Fe_3O_4 氧化成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

[0016] 在一个实施方案中，珠光颜料包含基材和层，其中所述层具有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 区域和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 区域。在一个实施方案中， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 区域比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 区域距离所述基材更远。氧化铁包覆的基材显示了具有高光泽的强烈色泽的珠光颜料。改变基材和氧化铁层的厚度可改变颜料的颜色、亮度和透明度。第一层的平均厚度可为约 1nm ~ 约 350nm、约 10nm ~ 约 350nm 或约 10nm ~ 约 250nm。

[0017] 在一个实施方案中，颜料可包含位于基材和第一层之间的第二层，其中所述第二层具有大于约 1.6 或小于约 1.4 的折射率。所述第二层可具有等于或大于约 1.8 的折射率。在一个实施方案中，第二层包含： TiO_2 、 Fe_2O_3 、 FeOOH 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 、 BiOCl 和 ZnO 。所述第二层可包含一种以上材料。所述第二层可以为 TiO_2 。所述第二层可以为铁的氧化物

如 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeOOH 、 FeO 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。所述第二层的平均厚度为约 50nm ~ 约 800nm、或约 100nm ~ 约 600nm。

[0018] 合成特殊色泽的珠光颜料,首先选择合适的基材材料。所述基材可以包括天然云母、合成云母、玻璃薄片、金属薄片、滑石、高岭土、 Al_2O_3 小片、 SiO_2 小片、 TiO_2 小片、石墨小片、 BiOCl 、硼硅酸钙、合成氧化铝和氮化硼。玻璃薄片的例子为硼硅酸盐。玻璃薄片主要由 SiO_2 和 Al_2O_3 构成,且还能够包含 ZnO 、 CaO 、 B_2O_3 、 Na_2O 和 K_2O 、以及 FeO 和 Fe_2O_3 。金属薄片的例子包括铝、铜、锌以及具有延展性的其它金属和合金。具有延展性的其它金属和合金的例子为镍、镁、铝铜合金、铝锌合金、铝镍合金和铝镁合金。金属薄片可以单独使用或以其任意组合的方式使用。基材可以为多层材料,即包含不同折射率的材料。所述基材可包含云母。珠光颜料可包含不同基材的混合物。所述基材可由粒径不同的相同或不同薄片制成。所述基材的其它例子为作为纤维的那些物质。纤维基材的例子为碳纤维、玻璃纤维和聚合物纤维。

[0019] 在一个实施方案中,基材为小片状且可具有约 0.05 ~ 约 1.5 μm 的平均厚度并具有约 1 ~ 约 750 μm 的平均宽度。所述基材可具有约 10 ~ 约 60 μm 、约 5 ~ 约 25 μm 、约 10 ~ 约 100 μm 、约 40 ~ 约 250 μm 或约 95 ~ 约 730 μm 的平均宽度。

[0020] $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 包覆的小片状基材的制备是众所周知的。通常,通过沉淀 FeOOH 或 FeOOH 的各种变体,然后在 400 ~ 1100 $^\circ\text{C}$ 的温度下进行退火来实现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面层的沉积。在 *Dyes and Pigments* (染料和颜料), 58(2003), 239-244 和美国专利 3,926,659、3,087,829 和 3,926,659 中对这种方法进行了描述。通过光干涉和吸收的相互作用来确定与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 包覆的小片状颜料相关的颜色。通过精确控制 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 层,能够产生从杏黄色到深红色的有光泽的金属效果。

[0021] 赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 是弱磁性的氧化铁。含有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 层的天然云母系颜料通常具有约 0.01 ~ 0.02 $\times 10^{-5}\text{m}^3/\text{kg}$ 的质量磁化率。提高珠光颜料如这些颜料的质量磁化率并同时保持其受欢迎和有吸引力的颜色会使得通过施加的外部磁场来对未固化涂料或液体悬浮液中小片的取向进行控制,从而扩展了可用于磁性排列涂料的可利用颜色空间。

[0022] 通过部分还原 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 随后氧化成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 可提高质量磁化率。通过许多方法如 NaBH_4 、在还原气氛中煅烧、或在贵金属催化剂存在下对悬浮固体溶液进行均相氢化可实现还原。在美国专利 11/931,534 中对均相氢化的例子进行了描述,特此通过参考将其内容以其整体引入到本文中。

[0023] 在悬浮固体溶液的氢化期间,如果催化剂和悬浮固体表现为单一的均相,则可在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 包覆的基材和催化剂之间实现充分接触。当催化剂的粒径接近纳米级 (1 ~ 30nm) 时,由于催化剂的表面积与体积之比非常高,所以减弱了非均相催化剂固有的质量传递的限制。

[0024] 搅拌会影响还原,因为其控制了氢传输进入溶剂中的界面面积且阻止了基材的沉降。尽管加快搅拌通常会导致还原速率加快,但是其还可能因为颜料的碎裂 (特别是大于 60 μm 的颗粒) 而导致颜料光泽的损失。提高催化剂的负载或时间会导致 $\text{Fe}(\text{III})$ 表面层的进一步还原和更高的质量磁化率。

[0025] 将 Fe_2O_3 还原转变为 Fe_3O_4 , 所述 Fe_3O_4 在氧化为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 时,相对于起始基材,最终颜料的颜色不会发生明显变化。在还原之后,制造的颜料明显比其相应的起始基材暗。根

据还原程度,起始基材的质量磁化率能够提高最高达 3 个数量级。

[0026] 为了恢复起始基材的原始颜色,对氢化的颜料进行氧化。对氧化铁进行氧化的一种方法是在超过约 350°C 的温度下进行煅烧。可以在 400 ~ 1100°C 的温度下进行煅烧。可以在氧化气氛如空气中进行煅烧。煅烧将外部磁铁矿层转变成作为另一种高磁性氧化铁的磁赤铁矿 (γ -Fe₂O₃),由此得到了与起始颜料的颜色相比,具有相对相当的颜色 (ΔE^* 小于约 1) 的磁性颜料。

[0027] 在再氧化之后,在颜料上包含的 Fe₂O₃ 的总量几乎相等。唯一的变化是 Fe₂O₃ 的形式(即,将云母 + α -Fe₂O₃ 转化成云母 + α -Fe₂O₃ + γ -Fe₂O₃),这导致颜色发生微小变化,但是质量磁化率变化明显。在一个实施方案中, α -Fe₂O₃ 对 γ -Fe₂O₃ 的比为约 0.05 ~ 约 50。由此,可以将金属色调的珠光颜料转变为磁性颜料,所述磁性颜料明显提高了用于磁性排列的涂料应用的颜色空间。在一个实施方案中,颜料在还原之前和氧化之后的色差 (ΔE^*) 不超过约 5。在一个实施方案中,颜料具有约 $0.1 \times 10^{-5} \sim 15 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg}$ 的磁化率。

[0028] 在一个实施方案中,颜料可以在第一层上具有另外的外层。所述外层可包含金属氧化物。金属氧化物的例子为 TiO₂、Fe₂O₃、FeOOH、ZrO₂、SnO₂、Cr₂O₃、BiOCl 和 ZnO。所述外层可改变颜料的颜色,使其不再与还原之前颜料的颜色相似。

[0029] 在一个实施方案中,用于制备珠光颜料的方法包括如下步骤:提供小片颜料;提高质量磁化率;其中提供的颜料与得到的颜料之间的色差 (ΔE^*) 不大于约 5。

[0030] 在另一个实施方案中,通过包括如下的步骤来形成珠光颜料:提供小片颜料;提高质量磁化率;其中提供的颜料与得到的颜料之间的色差 (ΔE^*) 不大于约 5。

[0031] 可以使用所述方法将常规的、金属色调的、低磁性的 Fe₂O₃ 包覆的珠光颜料转变成高磁性的颜料而不改变其外观颜色。这扩展了氧化铁包覆的磁性颜料除了暗色如黑色或褐色,或具有柔和的干涉色的暗色调如 **Colorona®** Blackstar Blue、Red、Green 和 Gold 之外的可用颜色范围。根据所述方法,能够将传统的青铜色、铜色、黄褐色和其它传统金属珠光颜料应用于磁性排列的涂料中。

[0032] 另外,通过人眼不能容易地辨别非磁性起始材料与磁性产物之间的色差。这能够得到涉及两种颜料的关注的和划算的式样。例如,在汽车应用中,可将所述磁性珠光颜料用于式样特色如三维符号、标志、设计等,这利用了颜料的磁性,同时可使用具有相同颜色的非磁性珠光颜料通过常规方法来涂布所述汽车主体的剩余部分。

[0033] 基于颜色匹配的磁性和非磁性珠光颜料的组合,可将两种颜料用于高级分段显示中(干颜料或未固化的基于液体的显示)。所述两种颜料具有相同的颜色且不易辨别,使得在显示节段(包含磁性颜料)与显示背景(包含非磁性颜料)之间存在探测不到的转变。所述显示节段和背景可分别包含非磁性和磁性颜料。通过施加磁场,可对磁性颜料进行再取向,使得它们具有与非磁性颜料不同的颜色。施加具有不同取向的磁场,使得磁性颜料具有与非磁性颜料相同的颜色。在不施加磁场的情况下,可保持磁性颜料的取向,从而使得具有更高能量效率的显示。颜色匹配的磁性和非磁性颜料的另一种潜在应用是安全和品牌保护领域。在将含磁片的油墨或涂料涂布到安全文档上的过程中或在刚好涂布之后,根据通过一个以上的磁场设定的特定形状,使得磁片在特定方向上优先取向,由此产生 3D 效果。利用常规的印刷工艺油墨,几乎不可能再现这种特征。另外,可在制品上例如以图像或代码的形式印刷隐形的磁性图案。通过使用磁探针或读出器查看文档可读出(或鉴别出)这种

隐形图像。制品的例子可包含支票、安全文档如护照、驾驶证、ID 卡或信用卡。

[0034] 可明显提高 α - Fe_2O_3 包覆的珠光颜料的磁化率,同时总体颜色(干颜料的颜色和涂料中颜料的外观两者)仅有很小变化或无变化。通过所述方法可制造磁性颜料,其中在涂层平面的法线方向上最大的小片取向的区域中磁性颜料对应的涂料的颜色能够为黑色(Fe_3O_4 表面包覆的)或红色(γ - Fe_2O_3 包覆的),所述取向由外部磁场控制。

[0035] 为了改善光、拒水性、气候稳定性、结构和分散能力,经常建议对最终的颜料进行表面处理,这取决于应用领域。表面处理的例子为聚甲基硅氧烷(聚(氧(甲基亚甲基)))、金属皂、脂肪酸、氢化的卵磷脂、二聚甲基硅氧烷(聚二甲基硅氧烷)、氟化的化合物、氨基酸、N-酰基氨基酸、甘油松脂酸酯、硅烷及其组合。在美国专利 6,790,452、5,368,639、5,326,392、5,486,631、4,606,914、4,622,074、5,759,255、5,759,255、5,571,851、5,472,491、4,544,415 和 5,759,255;德国专利 2215191、DE-A 3151354、DE-A 3235017、DE-A 3334598、DE 4030727A1;EP 0649886A2;WO 97/29059;WO 99/57204;EP 0090259;EP 0634459;WO 99/57204;WO 96/32446;WO 99/57204、W001/92425;J. J. Ponjee, 飞利浦技术综述 (Philips Technical Review), 第 44 卷, 第 3 期, 第 81 页以下以及 P. H. Harding J. C. Berg, 粘附科技杂志 (J. Adhesion Sci. Technol.) 第 11 卷, 第 4 期, 第 471-493 页中描述了许多方法。这种后涂布可进一步提高颜料、特别是引入到各种介质中的颜料的化学稳定性或简化处理。为了提高润湿性、分散性和/或与用户介质的相容性,可以将 Al_2O_3 或 ZrO_2 或其混合物的功能涂料涂布到颜料表面上。

[0036] 在一个实施方案中,可使用偶联剂以在珠光颜料上形成外层。在 EP 632109 中公开了合适的偶联剂。例子包括硅烷、铝酸锆、锆酸盐和钛酸盐。硅烷可具有 $\text{Y}-(\text{CH}_2)_n-\text{SiX}_3$ 结构,其中 n 为 2 ~ 18, Y 为有机官能团如氨基、甲基丙烯酸基、乙烯基、烷基、芳基、卤素和/或环氧基, X 为在其水解之后,与无机基材的活性部位发生反应或者与其它硅化合物进行缩合的硅官能团。该基团 Y 可包含例如羟基、卤素或烷氧基。

[0037] 除了这些基本的亲水性偶联剂之外,还可使用疏水性硅烷,特别是芳基-、烷基-和氟烷基-取代的二和三甲氧基硅烷。这些物质包含例如苯乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三甲氧基硅烷和(3,3,3-三氟丙基)甲基二甲氧基硅烷。相对于基础颜料,偶联剂的浓度为 0.2 ~ 5 重量%。

[0038] 在一个实施方案中,化妆品组合物包含颜料。所述化妆品组合物可用于皮肤、眼睛或头发的化妆产品。用于皮肤化妆的组合物的例子包含眼影、眼线膏、睫毛膏、身体或面部的香粉、粉底、腮红、有色面霜、指甲油、口红、润唇膏、头发或身体凝胶、头发或身体洗液、遮瑕膏、护肤液、遮瑕霜、粉底霜和抗衰老面霜。涉及嘴唇区域的化妆品应用的例子为润唇膏、口红和其它唇妆组合物。可将指甲油 (nail polish) 称作指甲油 (nail varnish) 或指甲油 (nail enamel)。化妆品组合物的其它例子包含染发组合物、洗发剂、护肤霜、皮肤护理产品如洗剂、去角质产品、清洁或粉刺护理凝胶、面霜或护肤液。

[0039] 可将珠光颜料用于制造在 US6663852、US6451294 和 6280714 中所述的化妆品。

[0040] 可以以干燥的形式或者以与足够量的粘合剂/添加剂组合的形式将所述颜料用于化妆品应用。这些化妆品可以使人产生高亮度的颜色。

[0041] 在一个实施方案中,在应用组合物期间或之后,对组合物的颜料进行排列。对组合

物的颜料进行排列的例子是利用磁性涂布器来涂布所述组合物。可使用磁性涂布器对化妆品中的磁性颗粒进行排列以控制它们的外观。

[0042] 通常的化妆品组合物可包含防腐剂、稳定剂、中和剂、水相增稠剂（多糖生物聚合物、合成聚合物）或脂肪相增稠剂，如粘土矿物、填料、香料、亲水性或亲脂性活性物质、表面活性剂、抗氧化剂、成膜聚合物及其混合物。这些多种成分的量均为所述领域中的常规用量，例如可以为组合物总重量的 0.01 ~ 30%。在一个实施方案中，化妆品组合物还可包含粘合剂，其中颜料占所述组合物的约 0.5% ~ 约 99.5%。

[0043] 唇部化妆品组合物可包含所涉及领域中通常使用的任何成分如水（优选其量为组合物总重量的 0 ~ 95%）、水溶性或脂溶性染料、抗氧化剂、香精油、防腐剂、香料、中和剂、脂溶性聚合物，特别是烃基聚合物如聚亚烷基或聚月桂酸乙烯酯、用于水相的胶凝剂、用于液体脂肪相的胶凝剂、蜡、胶质、表面活性剂、其它的化妆品或皮肤活性剂如润肤剂、保湿霜（例如甘油）、维生素、液体羊毛脂、必需脂肪酸、亲脂性或亲水性遮光剂、及其混合物。所述组合物还可包含离子和 / 或非离子型脂囊泡。这些成分（水除外）在组合物中存在的比例为组合物总重量的 0 ~ 20%。

[0044] 在一个实施方案中，组合物或制品包含颜料。所述组合物可以为涂料、油墨、塑料或油漆。涂料、油墨、塑料或油漆可以还包含粘合剂，其中所述颜料占所述组合物的约 0.5 ~ 约 99.5%，约 0.1% ~ 约 70%，或约 0.2% ~ 约 10%。在一个实施方案中，组合物或制品可另外包含具有低磁化率或无磁化率的颜料。在另一个实施方案中，制品包含珠光颜料。

[0045] 所述涂料、油墨、塑料或油漆可以为印刷油墨、表面涂料、激光标记用涂料、颜料制剂、干制剂、食品着色剂、汽车涂料、整修涂料、织物涂料、建筑涂料、合成纤维或基于纤维的产品。可以作为液体、蒸汽或固体，将涂料涂布到物体上。涂布涂料的方法的例子为通过印刷、涂漆、聚合物涂布或喷雾。所述涂料可以为粉末、瓷釉、气溶胶、油漆、环氧或聚合物。关于涂料、油墨、塑料或油漆的应用的另外的例子为防止伪造下列的应用：如安全文档、护照、货币、支票、信用卡和驾驶证；品牌保护应用；农业如种子和覆盖物着色；织物着色；和食品应用。

[0046] 在一个实施方案中，涂料包含颜料。关于油漆的应用的例子可以为：工业、汽车、消费类电子产品和建筑设计。汽车应用的例子为：OEM、整修或专业的（订制的）汽车应用。

[0047] 所述油墨可以为磁性调色剂。磁性调色剂的例子为用于磁墨水字符识别 (MICR) 的一种物质。可将这些调色剂用于在支票上印刷安全码并通过低成本的读出器读出。许多用于 MICR 的调色剂为黑色。通过使用不同的珠光颜料，可以调节 MICR 油墨的颜色和磁化率。

[0048] 制备涂料和油墨的技术、以及各种印刷方法（即凹版印刷、柔版印刷、丝网印刷、胶版印刷、照相凹版印刷）在文献中是熟知的，因此在这里不再进行重复 [参见，“The Printing Ink Manual (印刷油墨手册)”，第五版，R. H. Leach 编辑，Taylor&Francis, Inc. 出版]。其它较不常用的印刷方法包括数字胶印溶液如惠普 Indigo press。

[0049] 除了诸如印刷或涂布的表面应用之外，能够在形成阶段直接将颜料引入基材中以制备制品。例如，能够在纸张制备期间将颜料与其它常规的纸填料如方解石、滑石一起引入纸中以填充纸表面附近的开孔。如果所述制品为塑料，能够在基材挤出期间引入颜料。制品

的例子为塑料、玻璃、陶瓷材料、混凝土、压制木材、丸剂、纸、牙膏、蜡烛、食品或农产品。可以使用珠光颜料的其它应用包含家用产品如洗涤剂和清洁产品。

[0050] 可交换使用术语视角闪色的、彩虹色的和珠光色来表示颜色随视角的变化。

[0051] 尽管通过对几个实施方案的描述对本公开内容进行了说明,并同时相当详细地对示例性实施方案进行了描述,但是申请者的目的不是要限制或以任何方式将本发明专利权利要求书的范围限制于这种细节。对本领域技术人员而言,可容易地理解另外的优点和变体。

[0052] 实施例

[0053] 实施例 1- 磁性青铜色珠光颜料

[0054] 催化剂制备

[0055] 利用 Hauschild 混合器在 3000rpm 下对无水乙二醇 (320g) 和 K15 聚乙烯吡咯烷酮 (40g) 进行混合直至溶解。然后,将所述混合物添加至 1L 内衬 PTFE 的圆柱形反应器中,所述反应器具具有 2"PTFE 包覆的 3 叶片式搅拌桨和氮气吹扫管线。在单独的烧杯中,对无水乙二醇 (320g) 和水合氯铂酸晶体 (2g、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 进行搅拌直至均匀。然后,将乙二醇混合物进行声波处理并持续 10 分钟以除去氧气,然后供给到含 PVP 溶液的反应容器中。将另外的无水乙二醇 (320g) 添加至反应容器中并在室温条件下在约 200rpm 下进行搅拌。然后,降低氮气吹扫管线以刚好低于液体表面,从而提供惰性气氛。然后,在约 100 分钟内将所述混合物从约 20°C 加热至 120°C。在 120°C 下持续 1 小时之后,对其中有 Pt 的 (PVG/EG) 液体 (每 g 液体中有 0.75mg 的 Pt) 进行冷却,将其倒入到玻璃罐中并密封。得到了平均粒径在 2 ~ 10nm 的范围内的具有高活性、PVP 稳定的铂纳米颗粒。

[0056] 还原

[0057] 在聚乙二醇 400 (96g) 中对 Fe_2O_3 包覆的天然云母颜料 (20g, SunPearl Bronze (表 1 中所示的组合物)) 和乙二醇中 PVP 稳定的 Pt 催化剂 (4g) 进行分散并将其添加至装备有一对 45° 间距叶片的叶轮的 600mL 钢质 Parr 反应器中。在约 800rpm 下保持搅拌。通过利用氮气对容器进行加压,然后在真空下排气来对反应溶液吹扫几次。在充分吹扫之后,将混合物加热至 220°C,利用氢气加压至 10.3bar 并在这些条件下保持 6 小时。对颜料进行过滤,利用去离子水 (4L)、乙醇 (1L) 进行漂洗并在 60 ~ 80°C 下进行干燥。得到了由天然云母构成的深且强烈色泽的金米色磁性珠光颜料 (参考实施例 1a),所述天然云母包含 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (赤铁矿) 内层和 Fe_3O_4 (磁铁矿) 表面层。

[0058] 氧化

[0059] 使用 Barnstead Thermolyne Model 1400 箱式炉在空气中于 350°C 下将实施例 1a 中制造的金米色颜料 (3.5g) 加热 45 分钟。通过煅烧将外部的磁铁矿层转变成磁赤铁矿 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$),从而得到了有光泽的青铜色磁性珠光颜料 (实施例 1b)。

[0060] 颜料混合液 (pigment drawdown)

[0061] 通过使用 DAC150FVZ-K 型 (Hauschild Engineering) 高速混合器,在 3000rpm 下将 0.5g 颜料分散在 4.5g 的 Delstar DMR499 丙烯酸磁漆中来制备颜料 (SunPearl Bronze、实施例 1a 和实施例 1b) 混合液。然后,使用千分之三英寸 (~ 76 微米) 的 Bird 涂布器将颜料悬浮液涂布到平的白卡片 (BYK Gardner, AG-5142) 上。

[0062] 磁性排列

[0063] 在 0.32cm 厚的玻璃板下放置圆形纽扣式磁体 (13 毫米 ProMAG® Neodymium (等

级 35, 12300 高斯) 磁体)。在将颜料悬浮液分散之后且在固化之前, 将所述卡片放在玻璃板上使得圆形磁体直接位于各种涂料的选定部分的下方。

[0064] 在放置卡片时, 瞬间将实施例 1a 和 1b 中制备的颜料取向至具有唯一感知深度的三维圆形图案。在炉子中在 50°C 下保持 10 ~ 15 分钟之后, 将所述三维图像固化并将其固定在涂层内。

[0065] 颜色分析

[0066] 利用 Spectraflash SF600 Plus 分光光度计 (9mm 孔径) 对所有制备的颜料、它们相应的起始颜料以及磁性排列颜料的 CIELab 值进行测量, 参见表 2。在排列的圆形图像的中心部分处对磁性排列颜料进行测量, 所述中心部分为磁力最高的区域。所述排列的颜料显示了由磁场的应用引起的明显的色移。

[0067] 在氢化后, 实施例 1a 具有比起始基材更低的 L 值 ($\Delta L^* = -9.32$)、a 值 ($\Delta a^* = -12.68$) 和 b 值 ($\Delta b^* = -12.65$), 从而导致了 20.19 的总色差 (ΔE^*) (参见表 2)。所述还原使得起始基材的质量磁化率从 $0.019 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ 提高至 $5.056 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ (使用 Bartington MS2 磁化率计测得)。

[0068] 磁化率的提高使得通过施加磁场来对小片状颜料进行取向。如表 2 中所示, 对含实施例 1a 中制造的颜料的未固化涂料施加磁场, 导致产生具有关注深度的三维圆形图像外观并在最大的小片排列区域中产生非常暗的黑色外观 ($L^* = 29.75$ 且 $C^* = 5.33$)。

[0069] 对实施例 1a 中制造的颜料进行氧化, 这将磁铁矿 (Fe_3O_4) 表面涂层转变为磁赤铁矿 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 从而得到了包含天然云母基材的珠光颜料, 所述天然云母基材具有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (赤铁矿) 内层和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面层。所述 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 保持了在还原步骤中获得的磁性并恢复了原始基材的颜色 ($\Delta E^* = 1.62$)。如表 2 中所示, 对含实施例 1b 中制造的颜料的未固化涂料施加磁场导致产生了具有关注深度的三维圆形图像外观并在最大的小片取向区域中产生了高色度红色外观 ($L^* = 37.28$ 、 $C^* = 30.92$ 、色彩角 = 34.41)。

[0070] 通过对用于给定基材的还原和氧化的工艺条件进行优化, 可进一步降低所述 ΔE^* 。

[0071] 表 1 用于实施例 1 ~ 3 中的基材的组成 (由太阳化学公司提供)

产品名称	云母 (%)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (%)	粒径范围
[0072] SunPearl Bronze	65 - 69	31 - 35	10 ~ 60 μm
SunPearl Copper	62 - 66	34 - 38	10 ~ 60 μm
SunPearl Maroon	57 - 61	39 - 43	10 ~ 60 μm

[0073] 表 2. 使用 10° 观测器和具有包含的镜子组件的 D65 发光装置 (9mm 孔径) 来测定实施例 1 ~ 3 的 CIELab 值。关于实施例 1、2 和 3, 分别相对于 SunPearl Bronze、Copper 和 Maroon 测定了色差 (ΔE^*)。

[0074]

实施例	试样	干颜料的颜色	L*	A*	B*	C*	色彩角	ΔE^*	
1	SunPearl Bronze	青铜色	62.47	19.02	28.24	34.05	56.04		
	实施例 1a	金米色	53.15	6.34	15.59	16.83	67.87	20.19	
	实施例 1a 中的 3D								
	圆形图像		29.75	3.50	4.01	5.33	48.89		
	实施例 1b	青铜色	62.00	17.58	27.67	32.78	57.57	1.62	
	实施例 1b 中的 3D								
	圆形图像		37.28	25.51	17.47	30.92	34.41		
2	SunPearl Copper	铜色	52.63	30.48	27.09	40.78	41.63		
	实施例 2a	暗铜色	49.72	23.97	21.69	32.33	42.13	8.95	
	实施例 2a 中的 3D								
	圆形图像		37.07	17.93	13.27	22.31	36.49		
	实施例 2b	铜色	52.05	28.88	24.93	38.15	40.79	2.75	
	实施例 2b 中的 3D								
	圆形图像		36.56	23.98	15.74	28.68	33.28		
3	SunPearl Maroon	栗色	45.89	32.99	16.54	36.91	26.64		
	实施例 3a	暗栗色	44.17	27.83	14.09	31.20	26.85	5.96	
	实施例 3a 中的 3D								
	圆形图像		36.01	21.87	10.66	24.33	25.99		
	实施例 3b	栗色	46.26	32.91	16.87	36.98	27.13	0.50	
	实施例 3b 中的 3D								
	圆形图像		42.73	30.14	14.90	33.63	26.31		

[0075] 实施例 2 和 3- 磁性铜色和栗色珠光颜料

[0076] 除了所用的其它 α - Fe_2O_3 包覆的天然云母金属色调为 SunPearlCopper (由太阳化学公司制造) 和 SunPearl Maroon (由太阳化学公司制造) 之外, 以与实施例 1 中相同的方式制造了珠光颜料。SunPearl Copper 的还原和再氧化色调分别为实施例 2a 和 2b, 同时 SunPearl Maroon 的还原和再氧化色调分别为 3a 和 3b。

[0077] 将实施例 1 中使用的刮涂 (drawdown) 程序应用于实施例 2 和 3 中制备的颜料中。将对实施例 2a、2b、3a 和 3b 以及在 2a、2b、3a 和 3b 内排列的圆形图像的中心部分处测量的 CIELab 值示于表 2 中。

[0078] 实施例 1b、2b 和 3b 的颜料具有不同的颜色, 因为它们具有不同量的 α - Fe_2O_3 和 γ - Fe_2O_3 层 (青铜色 < 铜色 < 栗色), 参见表 3。实施例 1b 的磁化率比实施例 2b 的高, 实

实施例 2b 的磁化率比实施例 3b 的高,如表 4 中所示。可将磁化率的这种趋势(青铜色>铜色>栗色)归因于起始材料中的初始 α - Fe_2O_3 含量。如果对各种基材进行相同的还原和氧化处理,则关于存在于外层中的磁铁矿或磁赤铁矿与存在于内层中的赤铁矿的总比例,实施例 1b 的比实施例 2b 的高,实施例 2b 的比实施例 3b 的高。

[0079] 由于各种试样的不同磁性,与各种颜料有关的排列的量稍微不同。实施例 1a 和 1b 的颜料在曝露于磁场下的排列区域与未曝露于磁场下的区域之间具有明显的转变。这种明显转变导致在涂布表面法线方向上排列的颜料颗粒的区域大,从而使得实施例 1a(磁铁矿包覆的)呈现黑色外观且实施例 1b(磁赤铁矿包覆的)呈现红色外观。实施例 2 的颜料具有稍微更加微细的转变,从而获得了三维圆形孔的外观,且所述孔的深度比实施例 1 的颜料小。仅有实施例 2a 的排列颜料的圆形图像的最中心具有暗黑色外观。仅有实施例 2b 的排列颜料的圆形图像的最中心具有磁赤铁矿的红色吸收色。实施例 3 的颜料具有比实施例 2 的颜料更加微细的转变,从而获得了三维圆形孔的外观,所述孔的深度比实施例 2 的颜料小。

[0080] 表 3 颜料的组成

试样	云母	α - Fe_2O_3	γ - Fe_2O_3	Fe_3O_4
实施例 1a	66.5%	26.0%	0.0%	7.5%
实施例 1b	67.4%	24.7%	7.7%	0.1%
[0081] 实施例 2a	61.2%	35.6%	0.0%	3.2%
实施例 2b	61.4%	35.0%	3.3%	0.2%
实施例 3a	58.8%	38.4%	0.0%	2.9%
实施例 3b	59.4%	37.5%	3.0%	0.1%

[0082] 表 4 磁化率

试样	试样	磁化率 (m^3/kg)
1	SunPearl Bronze	0.019×10^{-5}
	实施例 1a	5.056×10^{-5}
	实施例 1b	5.204×10^{-5}
2	SunPearl Copper	0.015×10^{-5}
	实施例 2a	1.213×10^{-5}
	实施例 2b	0.984×10^{-5}
3	SunPearl Maroon	0.010×10^{-5}
	实施例 3a	0.785×10^{-5}
	实施例 3b	0.792×10^{-5}

[0083]

[0084] 实施例 4 高色度磁性橙色珠光颜料 (10 ~ 60 微米)

[0085] 在 180rpm 的搅拌下,将含有 706.2g 0.1M 的 HCl、33.3g 38.4wt% 的 FeCl_3 溶液、192g 粒状尿素和 40g 源自实施例 1b 的颜料的溶液进料到 1L 夹套式罐状反应器中。这种初始溶液具有约 1.8 的 pH。然后,将溶液加热至 90°C 以促进尿素的分解且随后 pH 升高。在 90°C 下保持约 1 ~ 2 小时之后,溶液 pH 升至约 6.3 ~ 6.5,这表明反应完成。为了加强,对颜料进行过滤,用水进行漂洗,并在 65°C 下进行干燥。得到了强烈色泽的、有光泽的磁性橙色珠光颜料。