

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09C 3/06 (2006.01)



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410051129.1

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1266229C

[22] 申请日 2004.8.10

[21] 申请号 200410051129.1

[71] 专利权人 汕头市龙华珠光颜料有限公司

地址 515021 广东省汕头市升平工业区升  
业南路 15 号

[72] 发明人 付建生 彭义霆 田晓辉

审查员 夏凤娟

[74] 专利代理机构 汕头市高科专利事务所

代理人 唐瑞玉

权利要求书 2 页 说明书 6 页

### [54] 发明名称

一种随角异色的多层变色颜料及其生产方法

### [57] 摘要

本发明提供了一种随角异色的多层变色颜料及其生产方法，它解决了现有多层变色颜料生产工艺复杂、价格昂贵、颜色变化范围小等存在的问题。本发明的变色颜料是以人工合成的玻璃薄片为基片，在该玻璃薄片的表面交替包覆有折射率大于 1.8 的金属氧化物层和折射率小于 1.8 的氧化物层，这种包覆层至少为三层，并且折射率小于 1.8 的氧化物层总是位于两折射率大于 1.8 的金属氧化物层之间。生产本发明变色颜料的方法是采用湿化学水解工艺，在玻璃薄片表面交替包覆高折射率氧化物层和低折射率氧化物层。本发明的变色颜料价格低廉、颜色变化范围大、制造工艺简单、具有随着观察角度的不同而呈现出不同的强干涉色。

- 1、一种随角异色的多层变色颜料，其特征在于：所述变色颜料是以人工合成的玻璃薄片为基片，在该玻璃薄片的表面交替包覆有折射率大于 1.8 的金属氧化物层和折射率小于 1.8 的氧化物层，这种包覆层至少为三层，并且折射率小于 1.8 的氧化物层总是位于两折射率大于 1.8 的金属氧化物层之间；所述玻璃薄片是厚度为 0.1-10 微米、粒径为 5-1500 微米的硅酸钙钠玻璃薄片。
- 2、根据权利要求 1 所述的变色颜料，其特征在于：所述的玻璃薄片的厚度为 1-5 微米、粒径为 30-150 微米。
- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的变色颜料，其特征在于：所述折射率大于 1.8 的金属氧化物层的干涉厚度为 5-165nm。
- 4、根据权利要求 1 或 2 所述的变色颜料，其特征在于：所述折射率小于 1.8 的氧化物层的干涉厚度为 10-900nm。
- 5、根据权利要求 1 或 2 所述的变色颜料，其特征在于：所述折射率大于 1.8 的金属氧化物为  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  或它们的混合物或复合物。
- 6、根据权利要求 1 或 2 所述的变色颜料，其特征在于：所述折射率小于 1.8 的氧化物为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  或它们的混合物或复合物。
- 7、一种权利要求 1 所述变色颜料的生产方法，该方法依次包括如下步骤：
  - (1) 将厚度为 0.1-10 微米、粒径为 5-1500 微米的硅酸钙钠玻璃薄片投入到一定量的去离子水中，搅拌分散成的悬浮液，将此悬浮液升温至 60-90℃，用稀盐酸或氢氧化钠将此悬浮液的 pH 调到 2-9；计量加入一定量的折射率大于 1.8 的可溶性的无机盐溶液，同时通

过加入一定浓度的氢氧化钠或盐酸溶液来维持其 pH 恒定，当加料完毕后，恒温搅拌 10-30 分钟；

(2) 用氢氧化钠溶液将步骤 (1) 悬浮液的 pH 值调到 6-14，再计量加入一定量的折射率小于 1.8 的可溶性的无机金属盐溶液，同时用稀盐酸来维持此悬浮液的 pH 值恒定，当加料完毕后，恒温搅拌 10-30 分钟；

(3) 用稀盐酸或氢氧化钠，将步骤 (2) 悬浮液的 pH 值调到 2-9，再计量加入折射率大于 1.8 的可溶性无机金属盐溶液，同时加入一定浓度的氢氧化钠或盐酸溶液来维持其 pH 恒定，当加料完毕后，恒温搅拌 30 分钟；

(4) 将步骤 (3) 的悬浮液过滤、用去离子水洗涤、干燥、煅烧，过筛。

上述的步骤 (1)、(2)、(3) 重复交替进行。

8、根据权利要求 7 所述的生产方法，其特征在于：所述的玻璃薄片的厚度为 1-5 微米、粒径为 30-150 微米。

9、根据权利要求 7 或 8 所述的生产方法，其特征在于：所述折射率大于 1.8 的可溶性无机金属盐为  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiOCl}_2$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{ZrOCl}_2$  或  $\text{CrCl}_3$ 。

10、根据权利要求 7 或 8 所述的生产方法，其特征在于：所述折射率小于 1.8 的可溶性的无机盐为水玻璃、硅酸盐、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{NaAlO}_2$  或硼砂。

11、根据权利要求 7 或 8 所述的生产方法，其特征在于：所述步骤 (4) 的干燥温度为 100~150℃，煅烧温度为 250~1000℃。

## 一种随角异色的多层变色颜料及其生产方法

### 技术领域

本发明涉及一种变色颜料，尤其涉及一种具有随着观察角度的不同而呈现出不同干涉色的变色颜料；本发明还涉及这种变色颜料的生產方法。

### 背景技术

多层变色颜料会随观察角度不同在二种或多种强干涉色之间呈现颜色变化。目前随角异色颜料多是在基片的表面通过气相法、等离子飞溅或湿化学方法包覆金属氧化物和非金属氧化物形成多层的结构，由于基片的不同，其颜料的生產方法也不同，但都存在工艺复杂、价格昂贵、颜色变化范围小等问题。

1、以不透明金属箔或金属氧化物为基片的多层变色颜料，是采用真空镀膜的方法，在一定目数网上，或在可溶解膜上形成的基片，再在金属箔的一面，或二面包覆金属氧化物，此金属氧化物是低折射率和高折射率的材料交替包覆，通过控制其包覆层光学厚度得到不同颜色变化和变色范围，然后剥离脱落下来的，此工艺要求设备精度高，化学品纯度高，工艺控制要求也高，而且产量小，因而生產成本高，从而限制了它的大量应用；另外此颜料的顏色及变化范围不易控制。

2、以铝粉或人工合成的氧化铁片（制备该氧化铁片是采用高温高压法）为基片的多层变色颜料，采用气相沉积法在基片的表面交替包覆低折射率和高折射率金属氧化物，此金属氧化物是通过用惰性气体将有机金属化合物带进沸腾床，有机金属化合物吸附在基

片上,并在一定的温度下分解为金属氧化物而沉积在基片上,在基片表面形成所需要厚度的包覆层。此工艺存在基片在反应釜内有效分散难的问题,计量控制加入也困难,另外采用有机金属化合物,也存在环保问题。此颜料制造工艺复杂,设备要求高,基片制备成本高,工艺控制精度高等,因此产品也同样存在价格高而限制广泛使用的问题。

3、以人工合成的二氧化硅为基片的变色颜料(此基片是通过涂覆一定浓度的水玻璃于一个特制设备上,并通过干燥、剥离而制备的),通过湿化学工艺,水解可溶无机金属化合物和可溶非金属化合物,生成水合金属氧化物,沉积于基片上,并且可以是交替在基片上包覆低折射率的金属氧化物和高折射率的金属氧化物,此工艺由于是湿化学方法,所以易于操作和控制所需包覆层的光学厚度,工艺简单,易于大规模生产,也可以只在二氧化硅基片表面包覆一层高折射率的金属氧化物而获得随角异色效果,但由于基片要求的厚度小于1微米,一般是在200-500nm范围,这就给制备基片带来了很大的困难,制备基片的成本很高,产量也低,因而该颜料也存在成本高、应用不广泛的问题。

4、美国专利US 6,692,561是以云母为基片的强色彩干涉色颜料。该颜料是在云母基片上包覆第一层是低折射率金属氧化物,第二层是是高射率金属氧化物,由于没有给出氧化物厚度的最佳值,可以认为该发明没有解决实质问题。而且从其测试的数据分析,该发明测试是采用一个固定的角度。可见它的颜色变化范围是很小的,仍属于普通变色颜料范畴,没有解决随角异色的问题。

#### 发明内容

本发明的目的是提供一种价格低廉、制造工艺简单、具有随着

观察角度的不同而呈现出不同强干涉色的变色颜料。

本发明的另一目的是提供一种上述变色颜料的生產方法。

为实现以上目的，本发明的变色颜料是以人工合成的玻璃薄片为基片，在该玻璃薄片的表面交替包覆有折射率大于1.8的金属氧化物层和折射率小于1.8的氧化物层，这种包覆层至少为三层，并且折射率小于1.8的氧化物层总是位于两折射率大于1.8的金属氧化物层之间；玻璃薄片是厚度为0.1-10微米、粒径为5-1500微米的硅酸钙钠玻璃薄片。

上述玻璃薄片的厚度为1-5微米、粒径为30-150微米。

上述折射率大于1.8的金属氧化物层干涉厚度为5-165nm。

上述折射率小于1.8的氧化物层干涉厚度为10-900nm。

上述折射率大于1.8的金属氧化物为 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 或它们的混合物或复合物。

上述折射率小于1.8的氧化物为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 或它们的混合物或复合物。

本发明的随角异色的多层变色颜料具有如下的优点：

1. 本发明的颜料由于是采用人工合成玻璃薄片为基片，取材方便、价格便宜，比起不透明金属箔或金属氧化物、合成二氧化硅、有机硅液晶片等基片，价格低得多，大大降低了颜料价格，拓宽了其应用领域。

2. 本发明的颜料是在玻璃薄片的表面先包覆一定厚度的高折射率的金属氧化物，使玻璃薄片表面的活性基团得以均匀分布，并取得一致光学性质，然后再直接包覆水合二氧化硅至所需厚度，再包覆其它的高折射率的金属氧化物，从而获得随角异色效果。

3. 本发明颜料的基片是玻璃薄片，而玻璃薄片是单层结构，光照射到其上面，光线的折射次数就远远少于以云母作为基片的颜

料,反射强度却大得多,从而宏观表现它的颜色的鲜艳性和亮度远远高于以云母为基片的颜料。

本发明还提供一种上述变色颜料的生產方法,该方法依次包括如下步骤:

(1) 将厚度为 0.1-10 微米、粒径为 5-1500 微米的硅酸钙钠玻璃薄片投入到一定量的去离子水中,搅拌分散成悬浮液;将此悬浮液升温至 60-90℃,用稀盐酸或氢氧化钠将此悬浮液的 pH 调到 2-9;计量加入一定量的折射率大于 1.8 的可溶性的无机盐溶液,同时通过加入一定浓度的氢氧化钠或盐酸溶液来维持其 pH 恒定,当加料完毕后,恒温搅拌 10-30 分钟;

(2) 用氢氧化钠溶液将步骤 (1) 悬浮液的 pH 值调到 6-14,再计量加入一定量的折射率小于 1.8 的可溶性的无机金属盐溶液,同时用稀盐酸来维持此悬浮液的 pH 值恒定,当加料完毕后,恒温搅拌 10-30 分钟;

(3) 用稀盐酸或氢氧化钠,将步骤 (2) 悬浮液的 pH 值调到 2-9,再计量加入折射率大于 1.8 的可溶性无机金属盐溶液,同时加入一定浓度的氢氧化钠或盐酸溶液来维持其 pH 恒定,当加料完毕后,恒温搅拌 30 分钟;

(4) 将步骤 (3) 的悬浮液过滤、用去离子水洗涤、干燥、煅烧,过筛。

上述的步骤 (1)、(2)、(3) 可重复交替进行。

上述玻璃薄片的厚度为 1-5 微米、粒径为 30-150 微米。

上述折射率大于 1.8 的可溶性无机金属盐为氯化盐,如  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiOCl}_2$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{ZrOCl}_2$ 、 $\text{CrCl}_3$  等。

上述折射率小于 1.8 的可溶性的无机盐为水玻璃、硅酸盐、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{NaAlO}_2$ 、硼砂等。

上述步骤(4)的干燥温度为 100~150℃, 煅烧温度为 250~1000℃。

本发明的方法由于采用湿化学水解工艺, 在玻璃薄片基片表面交替包覆高折射率氧化物层和低折射率氧化物层, 这种交替包覆可以是多次, 也可以是一次, 十分灵活, 因而可以制备出多种色调和不同的变色区间, 此变色区间可以是双色、三色或更多的颜色的变化, 直至涵盖所有的颜色区间; 水解包覆过程可通过控制所添加无机盐溶液的量来控制所包覆金属氧化物的光学厚度, 从而达到控制颜料的色相变化。

本发明的方法易于操作, 易于控制产品质量, 而且产品质量稳定。另外, 由于采用了湿化学水解包覆工艺, 可以实现大规模工业化生产, 而采用可溶的无机金属化合物水解反应后的产物, 几乎没有环保问题, 处理简单。

#### 具体实施例

以结构为  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{玻璃薄片} / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$  的颜料为例;

取 100 g 厚度为 1-5 微米, 粒径为 30-150 微米的硅酸钙钠玻璃薄片粉, 被悬浮于 1000 毫升的去离子水中, 搅拌并加热到 75℃。

悬浮液的 pH 值用 18% 的盐酸调为 3.5, 接着计量加入 200 毫升的 10% 的三氯化铁溶液, 在此过程中悬浮液的 pH 值通过逐滴地加入 15% 氢氧化钠溶液保持恒定, 当加料完毕后, 恒温继续搅拌 15 分钟。

用 32% 氢氧化钠溶液将悬浮液的 pH 调高到 9.5, 再搅拌 15 分钟。

将 3 升硅酸钠溶液 (13 克/升的  $\text{SiO}_2$ ) 逐滴计量加入, 在此过程中逐滴加入 15% 的盐酸来使其 pH 恒定, 当加料完毕, 再搅拌 30 分

钟。

用 18% 的盐酸将悬浮液的 pH 调到 3.5，搅拌 30 分钟，再逐滴加入 70 毫升的浓度为 120 克/升的三氯化铁溶液，在加入过程中，悬浮液的 pH 值通过加入浓度为 15% 的氢氧化钠来保持恒定，加料完毕，再搅拌 15 分钟。

将悬浮液过滤，过滤后产物经去离子水洗涤，在 120℃ 下干燥，在 500℃ 下煅烧，然后过 100 目筛，得到所需变色颜料。

将上述颜料与无色透明的硝酸纤维素制成的胶粘剂按一定比例混合，然后在有黑白底的刮样纸上刮样，从垂直到水平视角观察，它显示出的色彩是从紫红色——黄绿色的色彩流动。

上述高折射率的金属氧化物和低折射率的金属氧化物的包覆可以交替重复进行，形成不同的结构，如  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{玻璃薄片}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{玻璃薄片}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ；从而制备出多种色调和不同变色区间的颜料。