



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101460574 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 05

(21) 申请号 200780020908. 7

(22) 申请日 2007. 03. 30

(30) 优先权数据

60/744, 401 2006. 04. 06 US

60/803, 918 2006. 06. 05 US

11/548, 361 2006. 10. 11 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 12. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/065705 2007. 03. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02007/115212 EN 2007. 10. 11

(73) 专利权人 巴斯福公司

地址 美国新泽西

(72) 发明人 S·琼斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 黄革生

(51) Int. Cl.

C09C 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1208496 A, 1999. 02. 17, 权利要求 1-23.

WO 99/43755 A1, 1999. 09. 02, 说明书第 3 页
15 行到第 6 页 20 行.

JP 特开平 11-273932 A, 1999. 10. 08, 权利
要求 1-7.

WO 00/50516 A1, 2000. 08. 31, 实施例 4.

US 5344488, 1994. 09. 06, 说明书第 1 栏 1 行
到第 4 栏 60 行.

审查员 涂赤枫

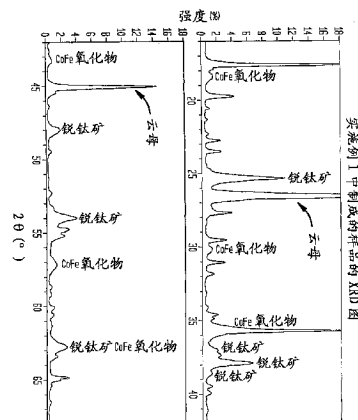
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 6 页

(54) 发明名称

虹彩磁性效果颜料

(57) 摘要

通过在基底上接连沉积铁氧体层和第二金属氧化物层, 制造虹彩磁性颜料。该基底可以是片状的并被铁氧体涂覆, 然后用第二金属氧化物层将其涂覆以提供干涉色效果。至少一层是磁性的。该磁性颜料可用在涂料 (例如漆料) 中。



1. 一种磁性效果颜料,其包含:
 - (a) 基底;
 - (b) 至少一个沉积在所述基底上的铁氧体层;和
 - (c) 至少一个沉积在所述铁氧体层上的非铁氧体金属氧化物层,该金属氧化物层是产生干涉色的层,并且是通过在 600-800℃煅烧而形成的。
2. 权利要求 1 的磁性效果颜料,其中所述铁氧体层是氧化铁和另一金属氧化物的双氧化物。
3. 权利要求 1 的磁性效果颜料,其中所述铁氧体层是钴铁氧体。
4. 权利要求 1 的磁性效果颜料,其中所述铁氧体层是通过在 700℃至 925℃煅烧而形成的。
5. 权利要求 1 的磁性效果颜料,其中所述产生干涉色的层是二氧化钛、氧化铁、二氧化锆、氧化锌、硫化锌、氯化铋、二氧化硅、氟化镁或氧化铝。
6. 权利要求 1 的磁性效果颜料,其中所述非铁氧体金属氧化物层是二氧化钛。
7. 权利要求 1 的磁性效果颜料,其中所述非铁氧体金属氧化物层是通过在最高达 700℃煅烧而形成的。
8. 权利要求 1 的磁性效果颜料,其中所述铁氧体层是钴铁氧体且所述非铁氧体金属氧化物层是二氧化钛。
9. 权利要求 1 的磁性效果颜料,其中所述基底是云母、玻璃薄片、 SiO_2 、 Al_2O_3 、氯化铋或氮化硼。
10. 含有权利要求 1 的颜料的三维效果产品。

虹彩磁性效果颜料

[0001] 本专利申请要求 2006 年 4 月 6 日提交的待审 US Serial 60/744, 401 ;2006 年 6 月 5 日提交的 US Serial 60/803, 918 ;和 2006 年 10 月 11 日提交的 US Serial 11/548, 361 的权益,它们均完全经此引用并入本文。

技术领域

[0002] 本专利申请涉及颜色效果材料。具体而言,本专利申请涉及具有虹彩性质的磁性效果材料。

背景技术

[0003] 在当今市场上,商人们始终在寻找改进消费品的设计,以使这些商品独特并有吸引力,由此提高这类产品的销售收益的方式。消费品市场是竞争性市场。影响颜色和图像的颜料被用于区分商品和 / 或改善产品的美学吸引力。如塑料制品中常见的那样,通过在模制或其它成型法的过程中将着色剂掺入塑料来获得颜色。在塑料模制品的着色或在将着色剂加入涂料时,着色剂通常是固体无机颜料。用于将物品着色的颜料构成一个巨大的工业。

[0004] 无论用途或工业如何,商人们了解影响颜色和图像的颜料在商品销售中的重要性。制品上的特殊颜色效果推动新的审美趋势,产生更生动的视觉冲击并提高品牌认知度和产品辨识度。为了实现颜色效果,通常使用颜色效果颜料。效果颜料,例如引发虹彩色的颜料,用在一系列工业中,包括例如下述制品:用于汽车或摩托车饰面 / 涂层的模制塑料;体育器材,如头盔、冰鞋、滑雪板、滑板;固体表面用途,如厨房工作台面、浴室梳妆台或地板,包括瓷砖;卫生洁具,如水槽、淋浴间或浴盆;和装饰性制品、花瓶、碗、容器、薄膜、小闪光片、家用壁板和建筑涂料。

[0005] 消费者常以颜色为购买制品的关键原因。在消费者购买车辆、家用品和家用电器的决定中,颜色的重要性特别明显。商人们认识到为特定商品提供一系列颜色或选择一特定颜色如何极大影响对消费者的吸引力,并由此影响收益。这体现在为例如轿车;自行车;家用电器,包括烤箱、搅拌机、咖啡机;固体表面,如地板瓷砖和厨房工作台面之类的商品提供的多种颜色;和由每季的时尚决定的颜色趋势中。

[0006] 已经开发出一种市场策略,利用颜色作为工具,使产品对特定性别具有吸引力,或吸引(而非疏远)一性别关注传统上针对相反性别的商品。例如,如今使用黑色或中性色吸引男性购买传统上由女性购买的商品,如家用品。类似地,电子外壳,如电脑、电话、便携音乐设备、数字管理器等的外壳已经采用亮色,以诱使女性购买这些产品。

[0007] 市场中颜色和颜色效果的多样性与颜料技术的进展相关。颜料以天然和合成形式存在。如上所述,颜色效果颜料是目前用于将制品着色的一种颜料类型。通常,使用金属氧化物及其变体提供这些颜色效果。颜色效果颜料的价值在于产生光泽或虹彩色。例如,珠光颜料产生珍珠样的、金属的和虹彩效果。广泛使用的颜色效果颜料类型包括用金属氧化物,如二氧化钛涂覆的白云母片。在 L. M. Greenstein, " Nacreous (Pearlescent) Pigments

and Interference Pigments(珠光颜料和干涉颜料)", Pigment Handbook, 第 1 卷, John Wiley & Sons, Inc., 第 829-858 页 (1988) 中最先描述了这种类型的颜料。效果颜料独特的外观是多次光反射和透射的结果。薄片基底通常具有与涂层不同的折光指数,并通常也具有一定的透光度。涂层是已经沉积在薄片表面上的一层或多层薄膜形式。薄片上的涂层的一个重要方面在于,其必须光滑和均匀以实现最佳珠光外观。原因是如果形成不规则表面,就会发生光散射且涂覆的薄片不再充当效果颜料。此外,涂层应该牢固附着在薄片上,否则涂层会在加工过程中分离,从而造成显著的破损和光泽损失。

[0008] 相对较薄的二氧化钛涂层产生珍珠样或银色光泽。即使部件是无色的,具有较厚涂层的云母片也通过光干涉现象产生颜色。这种类型的涂覆薄片被称作干涉颜料。通过单向或镜面反射(其中反射角等于入射角),最有效地看见被称作反射色的该颜色。反射色随涂层的光学厚度(即几何厚度乘以折光指数)而变。大约 80 纳米至大约 140 纳米的光学厚度产生可以被称作白色、银色或珠光色的反射,而大约 150 纳米或更大的光学厚度产生颜色反射。

[0009] 在商业基础上最常遇到的颜料是二氧化钛涂覆的云母和氧化铁涂覆的云母颜料。同样公知的是,可以在金属氧化物层上再涂覆,以实现各种所需效果。例如, Linton, 美国专利 3,087,828 描述了用各种氧化物,包括钛、铁、钴和铬的氧化物涂覆的云母,如果需要,可以在其上设置煅烧二氧化钛层。Brand, 美国专利 3,711,308 描述了用第一层和二氧化钛第二层涂覆的云母,其中所述第一层是钛氧化物和一种或多种金属氧化物(例如可以是铁、铬和/或钴的氧化物)的混合物。Franz, 美国专利 4,744,832 描述了用二氧化钛层涂覆云母并煅烧形成两层:内部二氧化钛层和外部铁板钛矿层。沉积氧化铁第二层并将颜料再煅烧。

[0010] 效果颜料不必仅是云母基的,还可以是玻璃基的或包含其它类型的薄片。共同转让的美国专利 6,794,037、6,800,125 和 6,821,333 公开了颜色效果材料。该效果材料由许多包封的基底薄片构成,其中各薄片被下述层包封:用于反射射向其上的光的高反射层、选择性透射射向其上的光的分隔层,和任选地,在存在时可以在分隔层或高反射层上的氧化铁层。合适的高反光层可以包括例如银、金、铂、钯、铯、钇、铕、铈或其合金。合适的分隔颜料层可以包括金属氧化物、氮化物、氟化物或碳化物或聚合物。

[0011] Tamio Noguchi, "Black Iron Oxide Coated Thin Filler Pigment(黑氧化铁涂覆的薄填充颜料)", IFSCC, Yokohama, 第 618-639 页(1992 年 10 月 13-16 日)和美国专利 4,867,793 教导了 Fe_3O_4 涂覆的云母。

[0012] 含铁氧体的珠光颜料是本领域中已知的。例如,美国专利 5,344,488 和 DE 4120747 描述了将氧化锌沉积到已涂有氧化铁的云母片上。同样公知的是,可以在金属氧化物层上再涂覆。例如,所述美国专利 3,087,828 描述了将 Fe_2O_3 沉积到 TiO_2 层上,而美国专利 3,711,308 描述了一种颜料,其中在云母上存在钛和铁氧化物的混合层,在其上再涂覆二氧化钛和/或二氧化锆。也参见美国专利 4,435,220。

[0013] Engelhard Corporation 已经积极参与颜料领域。例如,共同转让的美国专利 6,139,615,其是 Engelhard 的 Black Olive™ 颜料,公开了含有铁氧体的珠光颜料。'615 颜料如下获得:将金属离子添加到水合铁化合物和片状粒子的浆料中,然后将金属和水合氧化铁共煅烧。此外,共同转让的美国专利 6,361,593 公开了具有黑色吸收色的光泽干涉颜

料。’593 颜料包含涂有第一层（其具有水合钛氧化物、铁氧化物、和钴氧化物和 / 或铬氧化物的组合）、然后用水合钛和 / 或铁氧化物涂覆第一层的云母。

[0014] 自 2002 年起开始宣传的’593 颜料是 Engelhard 的大批颜料的一个实例，其是具有香槟底色的黑云母基效果颜料。该颜料表现出过去难以用云母基颜料实现的棕黑色调，并由此产生黑色的有光泽的珠光饰面。’593 颜料已经用在多种多样的用途中，包括用于电子设备、器具、体育用品和包装的模制塑料或涂料、专用装饰性涂料和油墨、用于皮革制品的涂料和油墨、固体表面用途（即工作台面和地板）、汽车涂料和建筑涂料。

[0015] 但是，考虑到颜色和颜色效果在吸引消费者方面的越来越高的重要性，始终需要发挥颜料技术的完全潜力。考虑到消费者的需求，颜料技术必须继续发展。例如，消费者和商人们想要表现出棕黑色以外的色调、并表现出干涉色的具有磁性颜料的产品。如上所述，颜料技术中的进步的重要性在于，具有更好的视觉吸引力的商品与视觉感染力 / 吸引力较差的商品相比，可以驱使消费者购买。在家用品市场中清楚显示出消费者的需求。房主和房屋建造者在建造或改建房屋时想要优质器具的品质或外观。使用虹彩磁性颜料的建筑设计在竞争消费者时可以相当好地发挥作用。

[0016] 因此，希望创造新的颜料组合物，以制造具有虹彩性质而非棕黑色性质的磁性颜料。还希望制造具有磁性和虹彩性质的设计或色彩图案 / 效果和具有这类性质的产品，以提高制品的吸引力。同样需要用颜料将制品着色以创造新的颜色变化、效果和 / 或颜色设计和图案的方法。

发明概要

[0017] 本专利申请通过提供虹彩磁性效果颜料来响应本领域中的需要。本发明颜料是通过在片状基底上沉积铁氧体并在该铁氧体上沉积第二金属氧化物层而制造的。由此，本专利申请提供了一种磁性效果颜料，其包含：(a) 基底；(b) 至少一个沉积在基底上的铁氧体层；和 (c) 至少一个沉积在铁氧体层上的非铁氧体金属氧化物层，该金属氧化物层是产生干涉色的层，并通过在大约 600–800°C 下煅烧而形成。

[0018] 可以使用这些颜料创造具有独特颜色性质的产品，例如三维图像膜。该新型虹彩磁性颜料与产生棕黑色效果的传统磁性颜料不同。如果需要，可以在产品成型过程中使用磁场使磁性颜料在产品中或产品上取向，以产生各种颜色效果和色彩图案。

[0019] 附图简述

[0020] 图 1 是实施例 1 的磁性颜料的 XRD。

[0021] 图 2 是实施例 2 的磁性颜料的 XRD。

[0022] 图 3 是实施例 5 的磁性颜料的 XRD。

[0023] 图 4 是对比例 A 的非磁性颜料的 XRD。

[0024] 图 5 是实施例 6 的磁性颜料的 XRD。

[0025] 图 6 是实施例 7 的磁性颜料的 XRD。

[0026] 发明详述

[0027] 本专利申请涉及新型虹彩磁性效果颜料和制造这类颜料的方法。本发明的颜料可用于制造新型色彩图案或图像效果和具有这类新型色彩图案或图像效果的产品，例如三维成像膜。可以用磁场控制该磁性颜料，以创造色彩图案或图像效果。

[0028] 本发明的磁性颜料通常依序含有薄片基底、铁氧体层和第二金属氧化物层。至少一个沉积在基底上的层具有磁性。该颜料不仅具有归因于使用磁性氧化物层的磁性,还具有归因于来自至少一个给色层的干涉的虹彩性质。例如,本发明中可用的颜料可以基于下述薄片:该薄片涂有具有磁性的铁氧体层和作为产生干涉色的层以便为颜料提供虹彩性质的第二金属氧化物层。该第二金属氧化物层(或第二产生干涉色的层)是涂覆位于基底上的铁氧体层的最外层。

[0029] 本发明中所用的基底是透明或不透明的,并由天然或合成材料制成。可用的基底可以是片状基底,如天然云母、合成云母、玻璃薄片、高岭土、 SiO_2 、 Al_2O_3 等。可用薄片的其它实例包括氯化铋、氮化硼。可用的不透明或金属基底包括铝、不锈钢、钛、铜、铜合金、黄铜、锡、铁、青铜、锌、锌合金、银、钴和镍。其它可用的基底包括滑石、珍珠、薄片状氧化铁、如经此引用并入本文的共同转让的美国专利 4,192,691 和 5,611,851 中所公开的 TiO_2 薄片、或如经此引用并入本文的共同转让的美国专利申请公开 2004/0123779A1 中所公开的基底的混合物。

[0030] 铁氧体层是氧化铁和另一金属氧化物的双氧化物。铁氧体通常符合式 MFe_2O_4 , 其中 M 是可以以二价态存在的金属(例如钙、锶、钡、锌、镉、锰、镁、钴、镍、铜、铁等)之一或混合物。优选地,金属 M 是磁性的并且是钴、镍、铁或锰之一或混合物。将金属 M 源与铁化合物合并,此后在基底上沉积该层并然后共煅烧,由此制造铁氧体层。

[0031] 本文所用的术语“至少一个沉积在基底上的铁氧体层”是指该铁氧体层可以与基底直接接触,或可以在基底和铁氧体层之间存在至少一种添加剂或至少一个层。

[0032] 或者,可以先用水合铁化合物涂覆基底。在煅烧该被铁涂覆的基底之前的任何时间,将金属 M 源与反应物合并。可以使用任何金属源,只要其不干扰氧化铁或铁氧体涂层的形成即可。例如,可以使用金属氧化物、金属盐(例如氯化物或硫酸盐等),或甚至金属络合物。在基底以水浆形式存在的情况下,金属盐通常是可溶于水的金属盐。金属硫酸盐是本发明中所用的金属 M 的优选来源。

[0033] 通常在已经沉积水合铁化合物后添加金属源并在基底上沉积金属。但是,如果需要,可以在使水合铁化合物沉积在基底上之前添加金属。在已经沉积铁和金属之后,将涂覆的基底洗涤和/或煅烧。通过在大约 700°C 至 925°C 、优选在大约 825°C 至 900°C 、最优选在大约 875°C 煅烧,形成铁氧体层。

[0034] 在铁氧体层涂覆的基底上,沉积非铁氧体金属氧化物层,该非铁氧体金属氧化物层是产生干涉色的层。非铁氧体金属氧化物层可以含有折光指数为大约 2.00 至大约 3.10 的高折光指数材料、或折光指数为大约 1.30 至大约 1.80 的低折光指数材料、或其它金属氧化物。

[0035] 可用的高折光指数材料包括二氧化钛、氧化铁、二氧化锆、氧化锌、硫化锌、和氯化铋。The CRC Handbook of Chemistry and Physics, 第 63 版,如下报道了这些高折光指数材料的折光指数。

[0036]

材料	折光指数
TiO_2 - 锐钛矿	2.55
TiO_2 - 金红石	2.90
Fe_2O_3 - 赤铁矿	3.01

ZrO ₂	2.20
ZnO	2.03
ZnS	2.38
BiOCl	2.15

[0037] 可用的低折光指数材料包括二氧化硅、氟化镁、氧化铝等。The CRC Handbook of Chemistry and Physics, 第 63 版, 如下报道了这些低折光指数材料的折光指数。

[0038]

材料	折光指数
SiO ₂ - 非晶	1.46
MgF ₂	1.39
Al ₂ O ₃	1.76

[0039] 第二金属氧化物层也可以包括铁氧体。各层可以使用本领域中公知的技术施用到涂覆的基底上。

[0040] 涂覆条件和程序、煅烧条件和程序均各自是本领域中公知的。参见, 例如美国专利 3,087,828、3,087,829、6,139,615 和 6,361,593。第二金属氧化物层可以通过在大约 600-800℃, 优选在大约 650℃至 750℃, 最优选在大约 700℃或最多大约 700℃下煅烧来形成, 以提供干涉色。

[0041] 本文所用的术语“至少一个沉积在铁氧体层上的非铁氧体金属氧化物层”是指该非铁氧体层可以与铁氧体层直接接触, 或可以在铁氧体层和非铁氧体层之间存在至少一种添加剂或至少一个层。如果非铁氧体金属氧化物层是金红石二氧化钛, 在铁氧体层和二氧化钛之间可以存在作为二氧化钛的金红石导子 (rutile director) 的添加剂, 如锡。添加剂包括二氧化钛的金红石导子, 如锡。可用的金红石导子公开于共同转让的美国专利 4,038,099 和 5,433,779 中, 这两项专利经此引用并入本文。

[0042] 第二金属氧化物涂层是沉积在铁氧体层上的薄膜形式。所得颜料具有薄膜的光学性质, 因此, 该颜料反射的颜色来自光干涉, 这取决于第二金属氧化物涂层的厚度。

[0043] 通过用合适的试剂 (例如氢氧化钠或盐酸) 改变 pH 值, 可以方便地在基底上依次涂覆铁氧体层和第二金属氧化物层, 而不用分离各中间产物。因此, 本发明的颜料可以如下制造: 首先经由 pH 值调节并煅烧用水合金属混合物涂覆基底以形成铁氧体层。然后经由 pH 值调节在铁氧体层上涂覆第二金属氧化物的水合混合物, 并煅烧。重要的是在指定温度下煅烧层, 并以指定次序涂覆基底。如果反序涂覆, 可能在层之间发生不合意的反应。在较高温度下煅烧层会造成不合意的结果。

[0044] 在制造本发明的颜料时, 基底上的铁氧体层和第二金属氧化物层的各层的数可以变化。例如, 可以在基底上涂覆多于一个的铁氧体层, 在其上沉积至少一个第二金属氧化物层。或者, 可以在基底上沉积一个铁氧体层, 并在其上沉积多于一个的第二金属氧化物层。颜料也可以具有涂覆基底的多于一个的铁氧体层和沉积在铁氧体层上的多于一个的第二金属氧化物层。

[0045] 本发明颜料的第二金属氧化物层可以以任何次序和用任何数的其它金属氧化物涂覆。例如, 可以在颜料的第二金属氧化物层上沉积铁氧体层, 然后用附加的第二金属氧化物层将其涂覆。

[0046] 本发明的颜料无论是否被其它金属氧化物涂覆, 都可以用用于改进耐湿性和耐候性的试剂处理。共同转让的美国专利 5,759,255 描述了这些涂覆剂, 该专利完全经此引用

并入本文。例如,可用的涂覆剂包括硅烷偶联剂,例如氨基硅烷、烷氧基硅烷和氨基烷氧基硅烷,以及与金属氧化物(例如氧化铝或铝-铈氧化物)结合的硅烷偶联剂。

[0047] 本发明产物可用在之前使用珠光颜料的任何用途中。例如,本发明的产物在所有类型的汽车和工业漆用途,尤其是在需要深的色强度的有机有色涂料和油墨领域中都具有最终用途。例如,这些颜料可用在主色调中或用作造型剂,以将所有类型的机动和非机动车辆喷漆。对于车辆制剂,如美国专利 5,759,255 所述的耐候性处理特别有用。类似地,它们可用在所有的粘土/胶木/木材/玻璃/金属/搪瓷/陶瓷和非多孔或多孔表面上。该颜料可用在粉末涂料组合物中。它们可合并到用于玩具工业或家庭的塑料制品中。这些颜料可以浸入纤维中,以赋予服装和地毯新的美观的着色。它们可用于改进鞋子、橡胶和乙烯基/大理石地板、乙烯基壁板、和所有其它乙烯基产品的外观。此外,这些颜色可用在所有类型的模型爱好中。

[0048] 可使用本发明组合物的上述组合物是本领域普通技术人员公知的。实例包括印刷油墨、指甲油、清漆、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)、聚丙烯酸类化合物、聚乙烯基化合物(例如聚氯乙烯和聚乙酸乙烯酯)、聚酯和橡胶,以及由粘胶和纤维素醚、纤维素酯、聚酰胺、聚氨酯、聚酯(例如聚对苯二甲酸甘醇酯)和聚丙烯腈制成的长丝。

[0049] 颜料的用途有多种。为了周密地引入各种颜料用途中,参见 Temple C. Patton 编辑,The Pigment Handbook,卷 II,Applications and Markets,John Wiley and Sons,New York(1973)。此外,关于油墨,参见例如:R. H. Leach 编辑,The Printing Ink Manual,第 4 版,Van Nostrand Reinhold(International)Co. Ltd., London(1988),特别是第 282-591 页;关于漆料,参见:C. H. Hare, Protective Coatings, Technology Publishing Co., Pittsburgh(1994),特别是第 63-288 页。前述参考文献中关于本发明组合物可用在其中的油墨、漆料和塑料组合物、制剂和载体(包括着色剂的量)的教导经此引用并入本文。例如,颜料可以以 10 至 15% 的量用在胶印平版油墨中,剩余部分是含有胶凝和未胶凝的烃树脂、醇酸树脂、蜡化合物和脂族溶剂的载体。该颜料也可以以例如 1 至 10% 的量与其它颜料(可能包括二氧化钛)、丙烯酸类晶格、聚结剂、水或溶剂一起用在汽车漆制剂中。颜料也可以以例如 20 至 30% 的量用在在聚乙烯中的塑料浓色母料中。

[0050] 在化妆品和个人护理领域中,这些颜料可用在眼部区域中和用在所有外用和冲洗式用途中。因此,它们可用在头发喷雾、扑面粉、leg-makeup、驱虫液、睫毛膏/霜、指甲油、洗甲水、香水、和所有类型的香波(凝胶或液体)。此外,它们可用在剃须膏(气溶胶、burshless、泡沫的浓缩物)、皮肤光泽棒、皮肤彩妆、饰发剂、眼影(液体、油膏、粉末、棒、压缩饼或眼影膏)、眼线、古龙香膏条、古龙水、古龙水软化剂、泡泡浴液、身体乳(滋润、清洁、止痛、收敛)、须后水、浴后乳和晒后乳。

[0051] 本发明的颜料可用于产生三维图像效果或具有三维图像效果的产品以及许多其它物品。本发明的颜料可用于在产品中或产品上产生许多独特的设计或色彩图案/效果。这些颜料可以直接并入或涂覆在制品上,包括固体表面;电脑、电话、电视、收音机、照相机的电子外壳;产品包装,如化妆品容器、食品容器、车辆、和建筑板;等。无意限制要产生本发明的颜色效果的制品的类型。

[0052] 作为制造具有虹彩性质的设计或色彩图案/效果的方式,可以使用置于颜料附近

的磁体控制颜料,以影响颜料移动或取向。对本发明中所需的磁体数没有限制,因为在此可以使用一个或多个磁体。磁场可以以各种方式施加,以创建影响颜料移动和取向的磁场。例如,磁体可以永久固定或相对于形成中的设计移动。例如,可以使用一个固定磁体或多个固定磁体,或固定和活动磁体的组合。

[0053] 用本颜料涂覆的制品可以产生 3D 效果。使用本领域中已知的技术涂覆该制品。例如,将本颜料混入涂覆介质,如漆料。然后将漆料喷在制品或基底上。将磁体置于基底后方或附近,从而使颜料以产生 3D 图像所需的方式移动和取向。

[0054] 当磁体永久固定并有策略地放置以将颜料吸向特定位置时,可以在含颜料的介质中创造特定的集中图案。可以通过相对于形成中的制品、涂层或设计移动磁体来创造独特的流动色彩图案 / 效果。活动的磁体可以围绕形成中的制品或设计线性或非线性移动,并可以具有起点以及终点。当磁体移动时,其可以逐渐或迅速地并且不断地或在以定时的间隔移动。例如,磁体可以在某些时期内静止并在另一些时期内移动。此外,可以使用活动和固定磁体的组合,以形成多个具有虹彩性质的色彩图案 / 效果。或者,形成中的具有本发明颜料的制品或介质可以相对于固定或活动的磁体移动。

[0055] 磁体和所创建的磁场的移动决定色彩图案的构造。通过以多种方式吸引颜料,可以在介质中创造独特和有吸引力的色彩图案。

[0056] 应该重申的是,与颜料的移动同时地,颜料所处的介质逐渐硬化,并因此可以在本发明的运行过程中创造层状色彩图案。由于在颜料移动和取向的同时介质硬化,因而可以预见到,可能产生指数色彩图案和许多生动的颜色效果。

[0057] 使用虹彩磁性颜料制造具有色彩图案 / 效果的产品的方法包括制造磁性颜料,然后将流体介质和磁性颜料混合在一起,形成组合物或混合物。将该混合物搅拌以使颜料分散在介质中。然后可以将该混合物成型(例如模制)成制品。如上所述,在混合物附近施加磁场,以影响颜料的移动和取向。使流体介质和颜料混合物硬化或凝固成成型制品。在混合物凝固或硬化成制品后,由于所施加的磁场引起的颜料迁移,观察到独特的色彩图案。

[0058] 例如,当制造具有独特色彩图案的模制品时,可以在介质分散之前或同时或甚至在将介质完全插入模具中之后,将磁体选择性放置在模具周围。类似地,当经由挤出形成制品时,磁体可以紧邻成型模头放置。磁体可以放置在挤出模头上游和 / 或下游。在任何情况下,磁场在制品形成过程中造成磁性粒子在流体介质内流动,并由此产生具有独特色彩图案的制品。

[0059] 如果本颜料用在介质中,该介质可以使用本领域已知的技术(包括压缩模塑、注射成型、吹塑、旋转、真空成型和压延、热成型和旋转模塑,以及挤出)成型成各种长度的片材、膜、纤维、杆、管材和其它截面型材。本颜料可用于在物体中或物体上创造三维效果,例如用于形成模制塑料部件、膜、由膜制成的小闪光片、电子器件或汽车部件的外壳以及包装和容器。此外,无意限制介质成型方式或通过本发明形成的色彩图案。

[0060] 为了进一步例示本发明,下面列出各种实施例。在这些实施例中,如说明书和权利要求书中那样,除非另行指明,所有温度均为 $^{\circ}\text{C}$,且份数和百分比按重量计。

[0061] 实施例 1:20% 具有红色干涉色的钴铁氧体

[0062] 将 100 克天然云母(平均粒度 20 微米)在 666 毫升蒸馏水中的浆料加热至 78°C ,并用 HCl 溶液调节 pH 值至 3.2。以 0.6 毫升 / 分钟向该浆料中加入 70.9 克 39% FeCl_3 溶

液,并用 NaOH 水溶液维持 pH 值。在添加完成后,然后使用 NaOH 溶液将 pH 值升至 9.2。然后在用 NaOH 维持 pH 值的情况下以 0.5 毫升 / 分钟加入 62.8 克 CoSO_4 溶液 (8%,按 Co 计)。然后将该浆料过滤、洗涤并在 875°C 下煅烧。来自第一步骤的产物是银黑色并且是磁性的。

[0063] 100 克来自第一步骤的产物在 666 毫升蒸馏水中的浆料具有用 HCl 溶液降至 2.5 的 pH 值。然后,加入 1.1 克 78.1% 的 SnCl_4 溶液,然后加热至 83°C。然后以 0.89 毫升 / 分钟加入 TiCl_4 溶液,直至该浆料产生紫色。在过滤、洗涤和在 700°C 煅烧后,产生具有红色干涉色的磁性颜料。

[0064] 可以根据所用 TiCl_4 溶液的量改变最终干涉色。

[0065] 图 1 是所得磁性颜料的 XRD。

[0066] 实施例 2:10% 具有蓝色干涉色的钴铁氧体

[0067] 将 100 克天然云母 (平均粒度 20 微米) 在 666 毫升蒸馏水中的浆料加热至 78°C,并用 HCl 溶液调节 pH 值至 3.2。以 0.6 毫升 / 分钟向该浆料中加入 35.45 克 39% FeCl_3 溶液,并用 NaOH 水溶液维持 pH 值。在添加完成后,然后使用 NaOH 溶液将 pH 值升至 9.2。然后在用 NaOH 维持 pH 值的情况下以 0.5 毫升 / 分钟加入 31.4 克 CoSO_4 溶液 (8%,按 Co 计)。然后将该浆料过滤、洗涤并在 875°C 煅烧。来自第一步骤的产物是银黑色并且是磁性的。

[0068] 100 克来自第一步骤的产物在 666 毫升蒸馏水中的浆料具有用 HCl 溶液降至 2.5 的 pH 值。然后,加入 0.97 克 78.1% SnCl_4 溶液,然后加热至 83°C。然后以 1.0 毫升 / 分钟加入 TiCl_4 溶液,直至该浆料产生绿色。在过滤、洗涤和在 700°C 煅烧后,产生具有蓝色干涉色的磁性颜料。

[0069] 可以根据所用 TiCl_4 溶液的量改变最终干涉色。

[0070] 图 2 是所得磁性颜料的 XRD。

[0071] 实施例 3

[0072] 对上述实施例 1 的产物进行下列处理以便室外使用。将 100 克实施例 1 的产物在 666 毫升蒸馏水中的浆料加热至 78°C,并用 HCl 溶液调节 pH 值至 3.1。然后,加入 1 克 20% 硝酸铈溶液和 3.5 克 4.3% 硝酸铝溶液。在将 pH 值升至 6.5 后,泵入 1.5 克 3- 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷和 1.5 克 3- 氨基丙基三乙氧基硅烷。在 1 小时后,将该浆料过滤并洗涤,并将滤饼在 120°C 干燥 2 小时。产物通过风化试验。

[0073] 实施例 4

[0074] 对上述实施例 1 的产物进行实施例 3 中所述的室外使用处理。产物通过风化试验。

[0075] 实施例 5

[0076] 重复上述实施例 1,不同的是在最后将 50 毫升份的浆料过滤,并将滤饼在各种温度下煅烧。将样品在 725°C、750°C、775°C、800°C、825°C 和 850°C 煅烧。

[0077] 各样品是磁性的。随着煅烧温度升高,样品颜色从红色变成橙色再变成金色。

[0078] XRD 分析表明,二氧化钛涂层相持续以锐钛矿形式存在直至 750°C,然后在 775°C 开始向金红石转化,并到 850°C 时完全转化成金红石。 CoFe_2O_4 也在此相同温度 (775°C) 开始向 $\text{Fe}_2\text{CoTi}_3\text{O}_{10}$ 转化。

[0079] 图 3 是所得磁性颜料的 XRD。

[0080] 对比例 A

[0081] 重复上述实施例 1,不同的是二氧化钛沉积的 pH 值为 1.9 而非 2.5,且二氧化钛煅

烧温度为 850℃ 而非 700℃。

[0082] XRD 分析表明,二氧化钛相大部分是金红石,含有少量锐钛矿,且 CoFe_2O_4 也已经转化成铁钴钛氧化物 ($\text{Fe}_2\text{CoTi}_3\text{O}_{10}$)。由于在所得产物中不存在 CoFe_2O_4 ,所得产物不是磁性的,并具有与实施例 1 的产物不同的颜色。

[0083] 图 4 是所得非磁性颜料的 XRD。

[0084] 实施例 6

[0085] 重复上述实施例 1,不同的是使用合成云母代替天然云母。

[0086] 所得产物是具有红色干涉色的磁性颜料。

[0087] 图 5 是所得磁性颜料的 XRD。

[0088] 实施例 7

[0089] 100 克 Vegetable Black Olive 在 666 毫升蒸馏水中的浆料具有用 HCl 溶液降至 2.5 的 pH 值。然后,加入 1.1 克 78.1% SnCl_4 溶液,然后加热至 83℃。然后以 0.89 毫升/分钟加入 TiCl_4 溶液直至该浆料产生紫色。在过滤、洗涤和在 700℃ 煅烧后,产生具有红色干涉色的磁性颜料。可以根据所用 TiCl_4 溶液的量改变最终干涉色。

[0090] 图 6 是所得磁性颜料的 XRD。

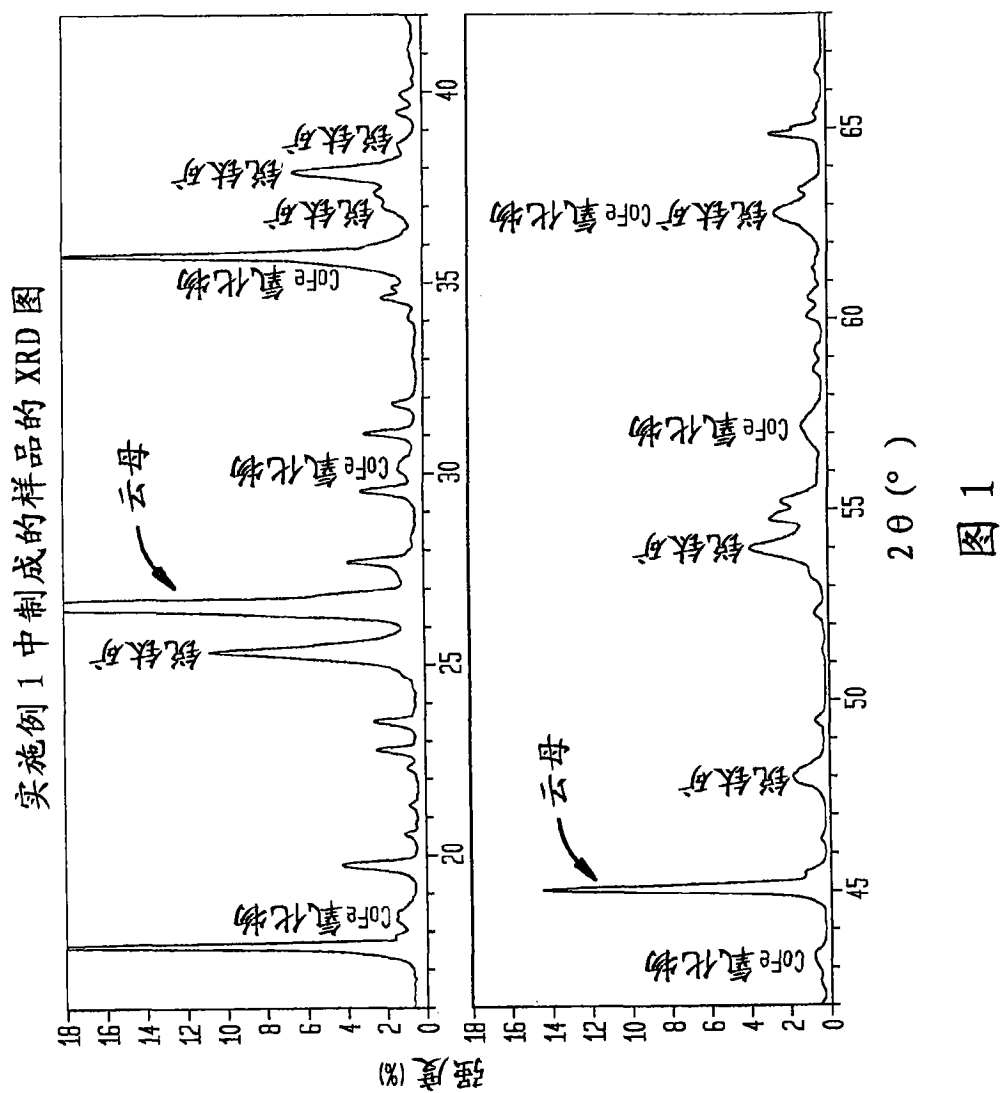


图 1

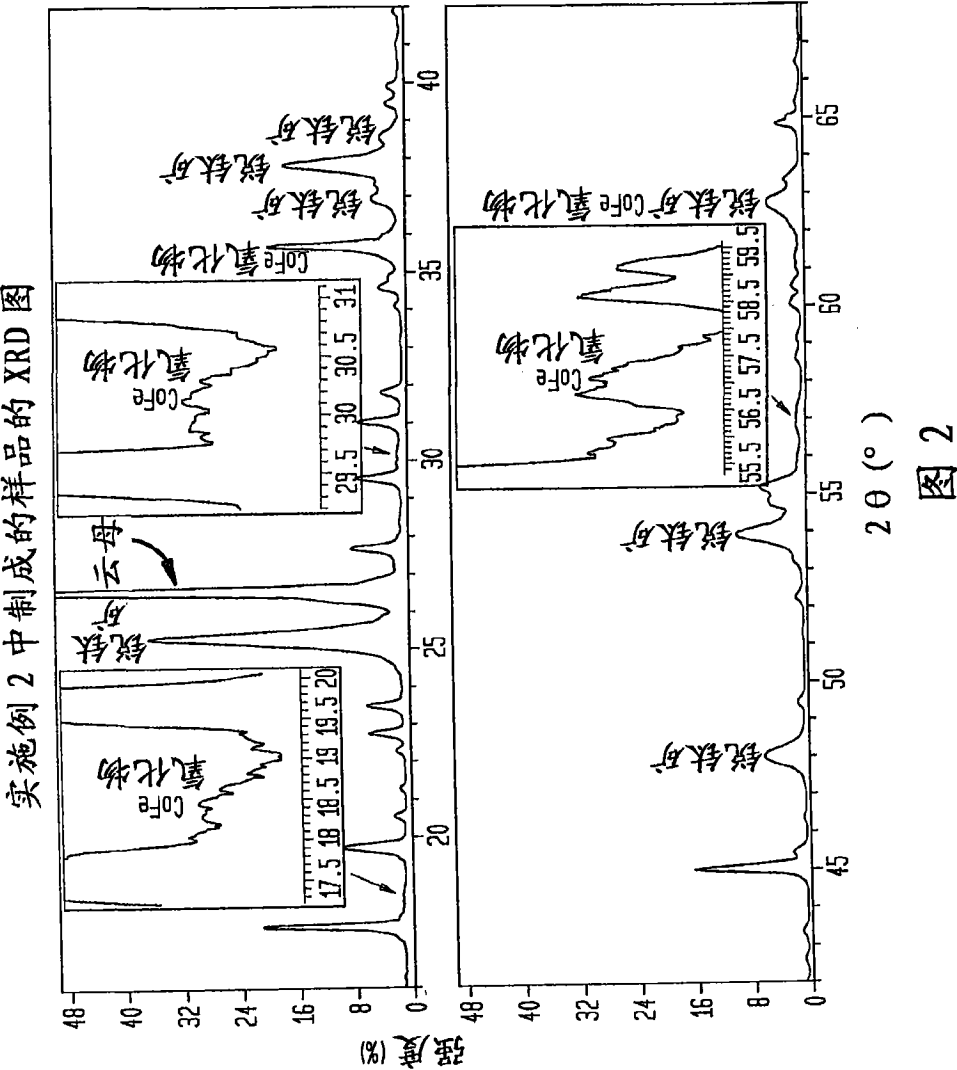
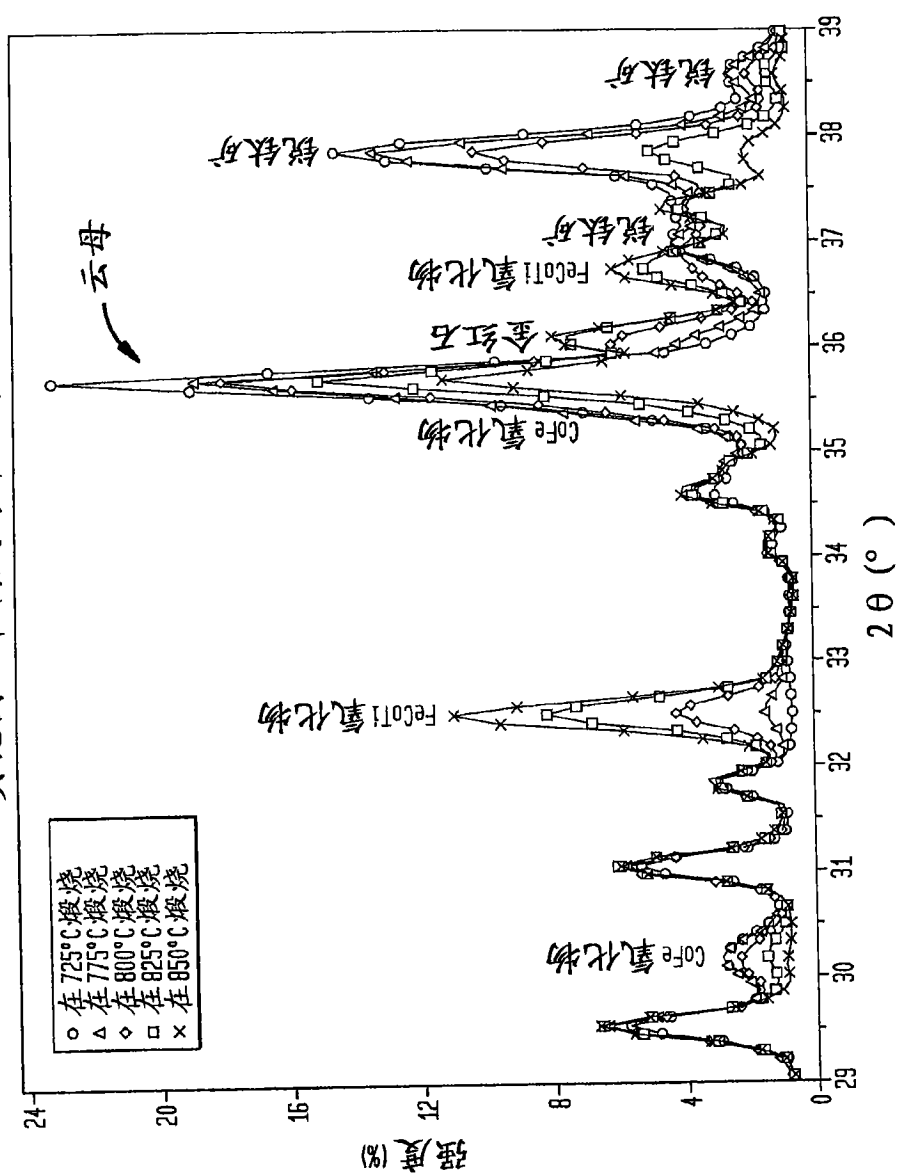


图 2

实施例 5 中制成的样品的 XRD 图



3
[X]

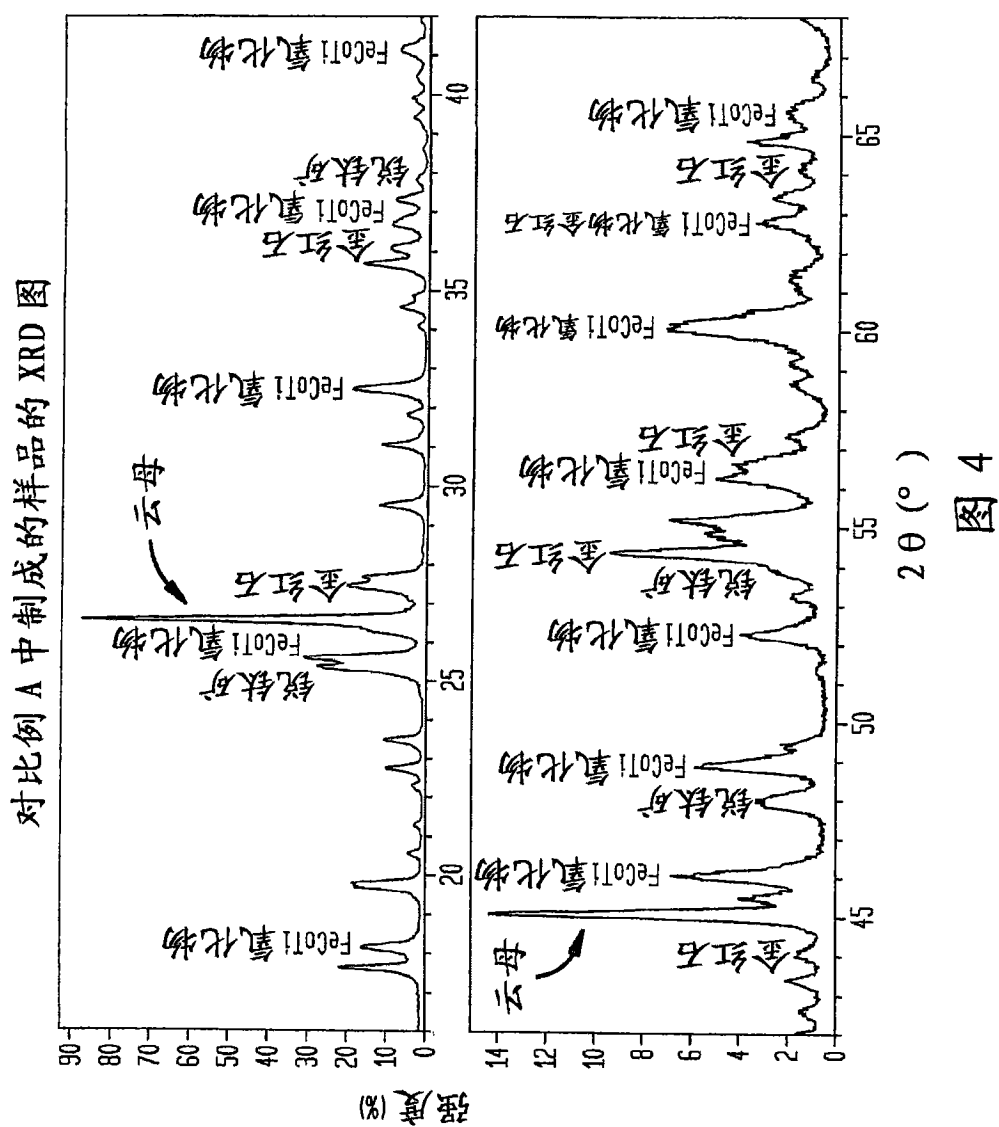


图 4

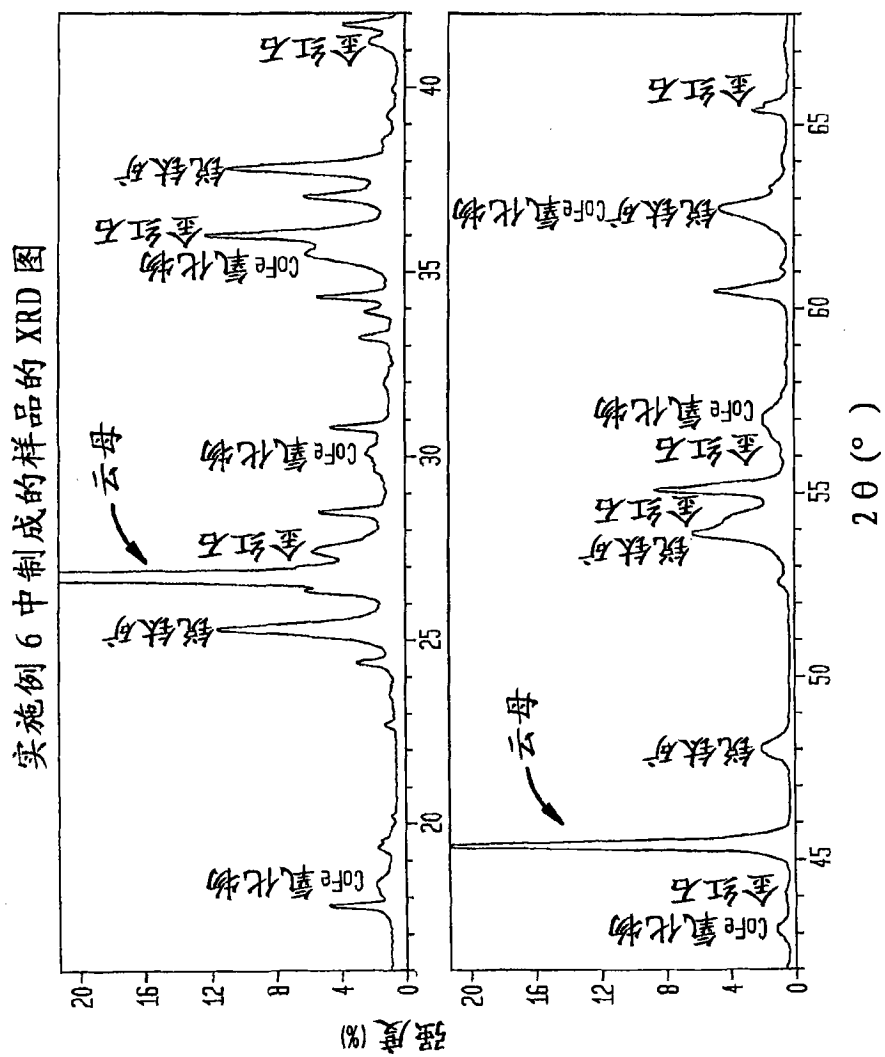
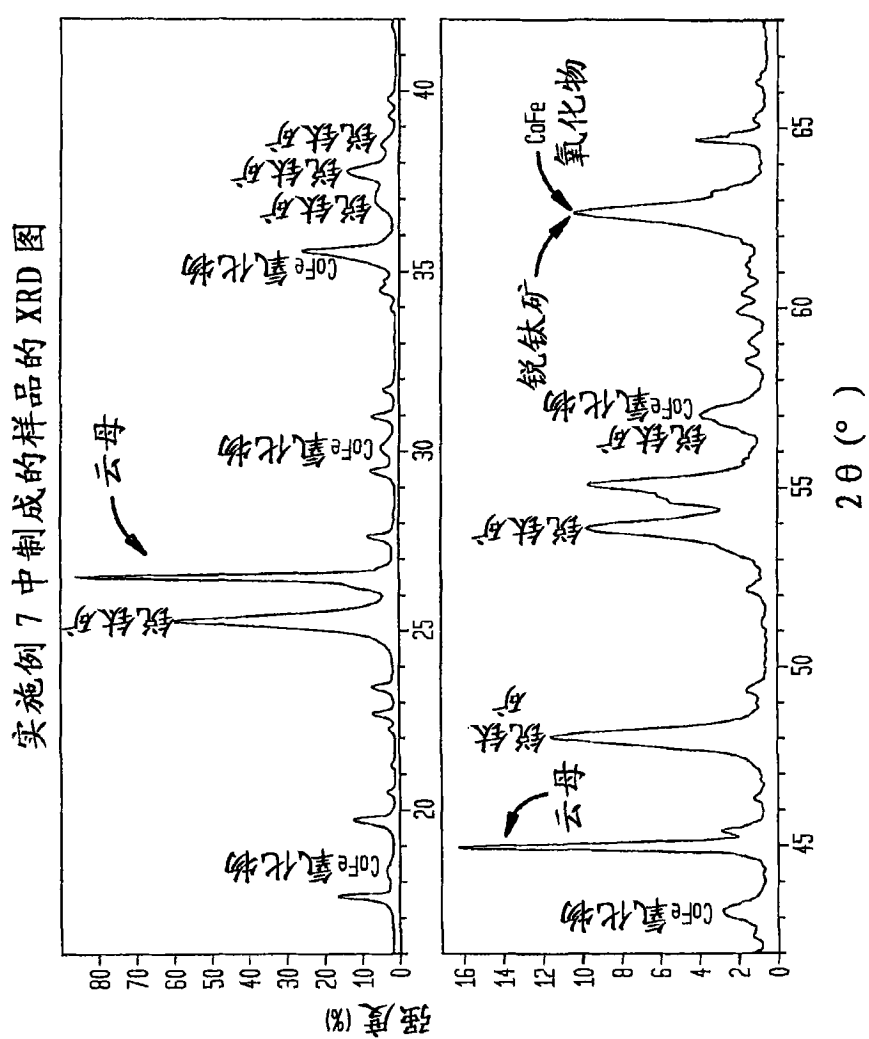


图 5



六