[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97197000.9

[51] Int. Cl[7]
C09C 3/00
C08K 9/00 C09D 11/00
A61K 7/02 C09K 3/00
C10M125/04 C10M171/06
//(C10N20:06,40:14)

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1137220C

[22] 申请日 1997.6.6 [21] 申请号 97197000.9
[30] 优先权
[32] 1996.6.10 [33] JP [31] 147417/1996
[32] 1996.6.10 [33] JP [31] 147418/1996
[32] 1996.6.10 [33] JP [31] 147421/1996
[86] 国际申请 PCT/JP97/01939 1997.6.6
[87] 国际公布 WO97/47693 日 1997.12.18
[85] 进入国家阶段日期 1999.2.2
[71] 专利权人 日铁矿业株式会社
地址 日本东京
共同专利权人 中塚胜人
[72] 发明人 新子贵史 中塚胜人
审查员 殷朝晖

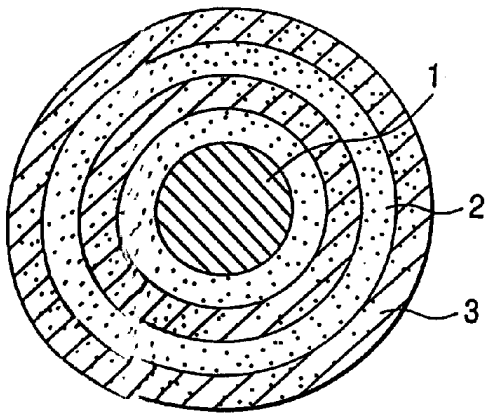
[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 陶凤波

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 2 页

[54] 发明名称 多层涂覆的粉末

[57] 摘要

一种具有稳定色调的颜料粉末，它们含有轻质基础颗粒，不采用染料或颜料即可着色，不仅通过向流体中分散颜料粉末可获得用于单色墨水的颜料，例如蓝色、绿色或黄色，而且也可用作塑料/纸的填料；可设计用作有色化妆品例如染眉毛油和眉笔原料的粉末，所述有色化妆品是一种具有单色着色粉末的粉末，它们能吸收对皮肤有害的紫外线和红外线；并且是轻质粉末，当将它们分散到流体中时，能得到用于电流变流体的材料，尤其是，能得到用于着色流体材料的着色粉末。这些粉末均是多层涂覆的粉末，含有粉末颗粒，各颗粒含有比重为 0.1 – 10.5 的核颗粒(1)，例如丙烯酸树脂颗粒或无机空心颗粒，并且在其表面上具有多个薄的涂层(2 和 3)，它们具有不同的折射率(二氧化钛膜，氧化钛膜，聚苯乙烯膜，银金属膜等)。



ISSN1008-4274

1. 一种多层涂覆的粉末，含有比重为 0.1－10.5 的基础颗粒，并且在其上具有多个涂层，各涂层之间的折射率不同，其中构成多层涂层的各单位涂层的厚度选择成使得各单位涂层在相同比波长处具有一个干扰反射峰或一个干扰透射底。

2. 根据权利要求 1 的多层涂覆的粉末，其中至少一层涂层是无机金属化合物层。

3. 根据权利要求 2 的多层涂覆的粉末，其中无机金属化合物层是金属氧化物膜层。

4. 根据权利要求 1 的多层涂覆的粉末，其中至少一层涂层是金属层或合金层。

5. 根据权利要求 1 的多层涂覆的粉末，其中至少一层涂层是有机层。

6. 一种颜料粉末，含有权利要求 1－5 任一项的多层涂覆的粉末。

7. 一种用于化妆品的原料，含有权利要求 1－5 任一项的多层涂覆的粉末。

8. 根据权利要求 1 的多层涂覆的粉末，其中基础颗粒是球形或粉状颗粒。

9. 根据权利要求 3 的多层涂覆的粉末，其中至少一层金属氧化物膜是通过水解金属醇盐形成的。

10. 根据权利要求 3 的多层涂覆的粉末，其中至少一层金属氧化物膜通过反应金属盐的水溶液形成。

11. 根据权利要求 1 的多层涂覆的粉末，其中各单位涂层的厚度通过确定它们的基础膜厚来确定，基础膜厚满足下列等式（1）:

$$N \times d = m \times \lambda / 4 \qquad (1)$$

式中 N 表示复合折光率，d 表示基础膜厚，m 表示一个整数，和 λ 表示在干扰反射峰或干扰透射峰出现处的波长，N 由下列等式

（2）确定:

$$N = n + ik \qquad (2)$$

其中 n 表示各单位涂层的折射率，i 表示复合数，和 k 表示消光系数，并根据折射率的消光系数 k 引起的相位移，在膜界面处发生的相位移和归因于折射率分散和颗粒形状的峰位移的函数，校正各单位涂层的实际厚度。

多层涂覆的粉末

本发明涉及多层涂覆的粉末和颜料和用于化妆品的原料。更具体地说，本发明涉及一种在有色墨水中使用的颜料粉末和作为塑料/纸的填料和一种用于含轻质粉末的有色化妆品的原料。

本发明人早先发明了一种含有金属或金属化合物基础颗粒和在其上有金属氧化物膜的粉末，膜的平均厚度为 0.01 - 20μm，其中所含的金属与构成基础颗粒的金属不同，目的是提供一种将仅在金属颗粒或金属化合物颗粒中固有的特性与其它特性相结合，以便使它们具有组合功能的粉末(未审查的公开日本专利申请号 6-228604)。本发明人进一步改善了上述粉末并发明了一种含有基础颗粒的粉末，所述的基础颗粒不具有金属氧化物的单层，而是具有金属氧化物膜的多层和交替的金属膜(未审查的公开日本专利申请号 7-90310)。

为了生产这种粉末，需要形成在基础颗粒上均具有均匀厚度的多层金属氧化物膜。由于难以从金属盐的水溶液中沉积金属氧化物或作为母体的金属化合物，因此，本发明人研制了一种方法，包括将基础颗粒分散到金属醇盐溶液中，水解金属醇盐，由此在基础颗粒上形成金属氧化物膜。由于该方法，使得形成薄的厚度均匀的金属氧化物膜成为可能，尤其是形成多层金属氧化物膜成为可能。

人们已经进行了一些尝试，使用这些多层涂覆的粉末作为结合了仅在给定的基础颗粒中固有的特性与其它特性的粉末，以便使它们主要在诸如颜料和用于化妆品的原料的应用中具有组合的功能。

但是，用于墨水时，含金属或金属化合物作为基础颗粒的粉末的一个问题是粉末颗粒在使用前易于在液体中沉淀，这是由于它们的比重大并且难以均匀分散的缘故。

对于用作墨水的粉末和用作塑料的填料等，粉末应该是被着色的。但是，由于采用机械化学的方法，致使颜料本身粉末化，因此，在减小颜料粒径和轻度着色时，需要使用一种染料等类似物来着色粉末。也存

在的一个问题是当使用粉末作为塑料的填料并进行捏和，目的是分散到树脂中，然后从经机械化学方法形成的壳体中分离出粉末颗粒时会引起颜色改变。

有关化妆品的原料，尤其是乳液形式的化妆品原料，存在着粉末难以使用的问题。在通过诸如在树脂粉末的颗粒表面上沉积氧化钛等的颗粒获得粉末的情况下，存在的一个问题是在使用期间，粉末颗粒从表面涂覆的壳上分离，致使颜色发生变化。

因此，本发明的一个目的是解决了这些问题并提供了：具有稳定色调的颜料粉末，它们含有轻质的基础颗粒，在不使用染料或颜料时可以着色，不仅通过将颜料粉末分散到流体中可获得用于单色有色墨水，例如蓝色、绿色或黄色墨水的颜料，而且也可用作塑料/纸的填料；可设计一种用于有色化妆品例如染眉毛油或眉笔的原料，它们是一种具有单色着色粉末的粉末，并能吸附对皮肤有害的紫外线和红外线。

本发明人进行了深入细致的研究。结果，已经发现具有稳定色调，例如蓝色、绿色或黄色的着色粉末不用染料或颜料，通过形成薄膜就可获得，所述薄膜包含多个在粉末表面上折光率不同的层，以调节就反射光干扰波形而言的多层膜。于是，本发明人已经完成了本发明。

具体地说，本发明可以通过下列方式实现：

(1) 多层涂覆的粉末，它们含有比重为 0.1 - 10.5 的基础颗粒，在基础颗粒上具有多个涂层，各涂层之间的折光率不同；

(2) 根据上述(1)的多层涂覆的粉末，其中基础颗粒是球形和粉化的颗粒；

(3) 根据上述(1)所述的多层涂覆的粉末，其中至少一层涂层是无机金属化合物层；

(4) 根据上述(3)的多层涂覆的粉末，其中无机金属化合物层是金属氧化物膜层；

(5) 根据上述(4)的涂覆多层的粉末，其中至少一层金属氧化物膜是通过水解金属醇盐形成的。

(6) 根据上述(4)的涂覆多层的粉末，其中至少一层金属氧化物膜通过反应金属盐的水溶液形成。

(7) 根据上述(1)的多层涂覆的粉末，其中至少一层涂层是金属层或合金层；

(8) 根据上述(1)的多层涂覆的粉末，其中至少一层涂层是有机层；

(9) 根据上述(1)的涂覆多层的粉末，其中各单位涂层的厚度通过确定它们的基础膜厚来确定，基础膜厚满足下列等式(1)：

$$N \times d = m \times \lambda/4 \qquad (1)$$

(式中N表示复合折光率，d表示基础膜厚，m表示一个整数(自然数)，和λ表示在干扰反射峰或干扰透射峰出现处的波长，N由下列等式(2)确定：

$$N = n + ik \qquad (2)$$

(其中n表示各单位涂层的折射率，i表示复合数，和k表示消光系数))，并根据折射率的消光系数k引起的相位移，在膜界面处发生的相位移和归因于折射率分散和颗粒形状的峰位移的函数，校正各单位涂层的实际厚度，使得各单位涂层在如上所述的相同比波长处具有一个干扰反射峰或一个干扰透射底。

(10) 一种颜料粉末，含有根据上述(1)至(8)任一项的多层涂覆的粉末；

(11) 一种用于化妆品的原料，含有根据上述(1)至(8)任一项的多层涂覆的粉末。

在本发明中，对比重为0.1－10.5，构成涂覆多层粉末基础的基础颗粒没有特别的限定，它们可由有机物质或无机物质制得。从流动性和悬浮性的角度来看，该基础颗粒的比重优选地为0.1－5.5，更优选地为0.1－2.8。如果基础颗粒的比重低于0.1，那么基础颗粒的浮力如此地大，以致于应该形成具有很多层或极厚的膜，它们是不经济的。另一方面，如果基础颗粒的比重超过10.5，那么就需要悬浮该基础颗粒的厚膜，同样也是不经济的。另外，在化妆品等的情况下，这类粒径太大的粉末

是不适用的，原因是它们具有含砂似的感觉。

在供颜料粉末或作为化妆品原料粉末使用时，该基础颗粒优选为一种无机物质，因为它们在下文将要描述的涂覆膜形成步骤中不会受到燃烧热的影响。另一方面，在供电流变流体的粉末使用时，从向液体中的分散性的角度来看，该基础颗粒优选是有机物质，例如树脂颗粒。

树脂颗粒的实例包括纤维素粉末、乙酸纤维素粉末，和用聚酰胺、环氧树脂、聚酯、蜜胺树脂、聚氨基甲酸酯、乙酸乙烯树脂和硅氧烷树脂获得的或通过丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯、丙烯和它们的衍生物聚合或共聚获得的球形或粉状颗粒。特别优选的树脂颗粒是通过丙烯酸或甲基丙烯酸酯聚合获得的球形丙烯酸树脂颗粒。

可作无机物质使用的是无机空心颗粒，例如 Shirasu balloons(空心硅酸颗粒)、细空心碳颗粒(Kureca Sphere)、熔融的氧化铝气泡、 aerosil(一种高分散度的硅胶)、白碳、细的空心二氧化硅球、细的空心碳酸钙球、碳酸钙、珍珠岩、滑石、膨润土、云母类，例如合成云母和普通云母，高岭土等。

在本发明的多层涂覆的粉末中，在比重为 0.1 - 10.5 的每个基础颗粒上形成的多个涂层的折光率彼此应该是不同的。构成这些涂层的材料需要适当地选自无机金属化合物、金属、合金和有机物质。

将这些涂层均以致密和连续膜的形式形成，由此使它们具有极好的特性。

可构成涂层的无机金属化合物的典型实例包括金属氧化物。具体的实例包括铁、镍、铬、钛、铝、硅、钙、镁和钡的氧化物和这些金属的复合氧化物，例如钛酸钡和钛酸铅。除了金属氧化物之外的金属化合物的实例包括金属氟化物，例如氟化镁和氟化钙；金属氮化物，例如氮化铁；金属硫化物，例如硫化锌和硫化镉；金属碳酸盐，例如碳酸钙；金属磷酸盐，例如磷酸钙；和金属碳化物。尤其是，二氧化硅等能使多层涂覆的粉末具有令人满意的特性。

可构成涂层的元素金属的实例包括银金属、钴金属、镍金属和铁金属。金属合金的实例包括铁镍合金、铁钴合金、铁镍合金氮化物和铁镍钴合金氮化物。

可构成涂层的有机物质可以与用于构成基础颗粒的上述有机物质相同或不同，并且对它们没有特别的限制。但是，树脂是优选的。树脂的实例包括纤维素、乙酸纤维素、聚酰胺、环氧树脂、聚酯、蜜胺树脂、聚氨基甲酸酯、乙酸乙烯树脂、硅氧烷树脂，和丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯、丙烯和它们的衍生物的聚合物或共聚物。

尽管可使用各种材料来构成上述的涂层，但是，根据颜料或涂覆材料的种类，目的，需涂覆的物质等应该选择材料的合适组合，同时考虑各涂层的折射率。

如果粉末供化妆品原料使用，那么作为最外层的涂层，当然应该由对生物体呈惰性或至少不会对生物体有副作用的材料构成。这类材料的典型实例包括二氧化钛。

人们认为二氧化钛是有效的，也是因为它们具有特定的吸收紫外线波的特性。通过使用金属膜和氧化钛膜并适当地调节它们的膜厚，可获得贯穿整个红外区的高折射率的粉末，并且由它们可制备防紫外和红外线(UV- and IR-cutting)化妆品。

如果涂层含有一层或多层有机物质层，那么其它层均优选地是金属氧化物膜。

在本发明中，需涂覆的有机粉末可具有任何颗粒形状。尽管可涂覆或着色不规则形状的颗粒，例如粉状颗粒，但是，球形颗粒是特别优选的。

对本发明多层涂覆的粉末的粒径没有特别的限制，可以根据目的进行适当的调节。但是，它们的粒径通常为 0.01μm 至几个毫米。如果粉末供作为基于可见光干扰的有色材料着色使用，那么优选地将它们的粒径调节到 0.06 - 1000μm 。

构成多个涂层的单位涂层优选地是一层其厚度已经确定的层，以便这些层在相同的比波长处具有干涉反射峰或干涉透射底。更具体地说，各单位涂层的厚度通过确定它们的基础膜厚来确定，基础膜厚满足下列等式(1):

$$N \times d = m \times \lambda/4 \qquad (1)$$

(式中 N 表示复合折光率， d 表示基础膜厚， m 表示一个整数(自然数)，和λ表示在干扰反射峰或干扰透射峰出现处的波长， N 由下列等式(2)确定:

$$N = n + ik \qquad (2)$$

(其中 n 表示各单位涂层的折射率， i 表示复数，和 k 表示消光系数))，并根据折射率的消光系数 k 引起的相位移，在膜界面处发生的相位移和归因于折射率分散和颗粒形状的峰位移的函数，校正各单位涂层的实际厚度，使得各单位涂层在如上所述的相同比波长处具有一个干扰反射峰或一个干扰透射底。

为了形成这些膜，根据需沉积的物质，可使用下列方法。但是也可使用其它方法。

(1) 有机物质膜(树脂膜)的形成:

a. 在液相中的聚合

例如，可以使用这样的方法，分散起基础颗粒作用的颗粒，进行悬浮聚合，以便在各个颗粒上形成树脂膜。

b. 在气相中的膜形成(CVD)(PVD)

(2) 无机金属化合物膜的形成:

a. 在液相中的固体沉积

一个优选的方法是将起基础颗粒作用的颗粒分散到金属醇盐溶液中，水解金属醇盐，由此在各个颗粒上形成金属氧化物膜。用该方法可形成致密的金属氧化物膜。也需要反应金属盐的水溶液，由此在颗粒上形成金属氧化物等的膜。

b. 在气相中的膜形成(CVD)(PVD)

(3) 金属膜或合金膜的形成:

a. 在液相中金属盐的还原

采用所谓的化学镀方法，其中还原在金属盐水溶液中所含的金属盐，沉积金属，由此形成金属膜。

b. 在气相中的膜形成(CVD)(PVD)

例如通过金属的气相沉积可在颗粒的表面上形成金属膜。

在下面的实施例中详细解释由高折射率金属氧化物层组成和交替地设置有低折射率金属氧化物层的多层膜的形成方法。首先，将基础颗粒分散到钛、锆等醇盐的醇溶液中。在搅拌下，向分散液中滴加含有水、醇和催化剂的一种混合溶液，水解醇盐，由此在各基础颗粒的表面上形成氧化钛或氧化锆的膜作为高折射率的膜。然后，通过固/液分离取出该粉末，干燥，然后进行热处理。干燥可按选自加热下的真空干燥、真空干燥和自然干燥的任何方式进行。也可使用一种装置例如喷雾干燥器在一种惰性气氛下进行，同时调节气氛。热处理可通过在 150 - 1100 ℃(当基础颗粒是一种无机颗粒时)下或在 150 - 500 ℃(当基础颗粒不是一种无机颗粒时)下加热粉末 1 分钟 - 3 小时，或者当涂层组合物不会发生氧化时在空气中，或当涂层组合物易于氧化时在惰性气氛中来实现。接着，将在其上形成的具有高折射率膜的颗粒分散到一种可获得低折射率氧化物的金属醇盐，例如硅醇盐或铝醇盐的醇溶液中。在搅拌下，向所得到的分散液中滴加含有水、醇和催化剂的混合溶液，水解醇盐，由此在各基础颗粒的表面上形成氧化硅或氧化铝的膜作为低折射率的膜。然后，通过固/液分离取出该粉末，真空干燥，然后按上述相同的方式进行热处理。上述过程的结果是获得了一种粉末，其中在基础颗粒的表面上具有两层，包括高折射率的金属氧化物膜和低折射率的金属氧化物膜。此外，重复形成金属氧化物膜的上述过程，由此获得一种粉末，在其各个颗粒的表面上有多层金属氧化物膜。由于由此获得的粉末具有如上所述的交替地设置有低折射率金属氧化物膜的高折射率金属氧化物膜，因此，它们具有高反射度和高白度。

为了在基础颗粒或金属氧化物膜上形成金属膜，除了上述的化学镀外，可采用接触电镀或溅射。但是，接触电镀存在的缺点是粉末颗粒不与电极接触就不能进行电镀，而溅射的缺点是金属蒸汽不能均匀地施加到粉末颗粒上。即由任一方法形成的颗粒与颗粒之间涂层的厚度发生改变。相反，通过电镀形成膜的方法是优选的，这是因为可形成致密和均匀的膜，并且膜厚易于调节。在膜形成后，最好将金属膜按金属氧化物

膜的相同方式进行热处理。

下面通过参照附图将更详细地解释本发明。图 1 是图示说明本发明涂覆多层粉末颗粒结构的剖视图。颗粒包括比重为 0.1 - 10.5 的基础颗粒 1 作为核和在它们的表面上交替形成的两层涂层 2 和折射率与层 2 不同的两层涂层 3 。

通过调节在各基础颗粒的表面上交替形成的折射率不同的涂覆膜的厚度，可使它们具有特殊功能。例如，在各基础颗粒上交替地形成折射率不同的涂覆膜，以便满足下列等式(1)。即以适当的厚度和数量形成膜，所述的膜均由具有折射率n的物质组成并具有对应于m(整数)倍值的厚度d，所述的值是可见光波长的四分之一。结果，反射或吸收具有比波长λ的光(利用菲涅耳的干涉反射光)。

$$nd = m\lambda/4 \qquad (1)$$

下面利用该函数。在各基础颗粒的表面上形成就可见光的靶波长而言，能够满足等式(1)厚度和折射率的氧化物膜，并用具有不同折射率的氧化物膜涂覆该膜。进行该过程一次或重复一次或多次，由此形成在可见光区域具有特性反射或吸收波长宽度的膜。在上述过程中，按下列方式确定用于膜形成的材料沉积的顺序。当基础颗粒具有高折射率时，优选地形成具有低折射率的膜作为第一层。在相反的情况下，优选地形成具有高折射率的膜作为第一层。

根据测定控制膜厚，其中用分光光度计等测定作为反射波形的光学膜厚的改变，所述的光学膜厚是膜的折射率和膜厚的积。

设计各层的厚度，以便反射波形与最终所需的波形相符。

例如，如果构成多层膜的单位涂覆膜在图 2 所示的不同位置具有反射波形峰，那么粉末是白色的。另一方面，当调节单位涂覆膜以便它们的反射波形峰如图 3 所示正好在相同的位置时，不用染料或颜料就可获得单色着色的粉末例如蓝色、绿色或黄色粉末。

但是，在实际粉末的情况下，设计时应同时考虑粉末的粒径和形状，在膜材料和基础颗粒材料之间界面处发生的相位移，由于取决于折射率

的波长引起的峰位移等。如果在基础颗粒上形成的膜厚易于确定，那么在包括上述等式(1)(其中 n 已经由下列等式(2)定义的 N 代替)的条件下，设计由在颗粒平行平面上形成的平行膜引起的菲涅耳干扰。即使在平行平面上形成平行膜，那么即使颗粒的形状是平面平行的平板状时，在由等式(2)定义的金属折射率 N 中包括消光系数 k。在透明氧化物的情况下(绝缘材料)，k 是极其小的并且是可忽略的。

$$N = n + ik \qquad (2)$$

(i 表示复数)

当消光系数 k 大时，在膜材料和基础颗粒材料之间的界面处发生增强的相位移，并且该相位移影响多层膜所有层的最佳干扰厚度。

由于上述原因，仅仅调节几何形的膜厚引起不同的峰位置，因此，特别是在单色着色中引起较淡的颜色。为了避免这种情况，事先通过计算机模拟进行设计，目的是导致膜厚的最佳组合，同时考虑到了相位移对所有膜的影响。

也存在由金属表面上存在的氧化物层引起的相位移和由取决于折射率的波长引起的峰位移。为了校正这些位移，需要使用分光光度计等来发现在最终的膜靶数中在靶波长处出现反射峰或吸收底下的最佳条件。

在弯曲表面例如球形颗粒的表面上形成的膜中，与在平板上类似发生干扰，基本上与菲涅耳的干扰原理一致。因此，可以设计着色方法，以便能生产如图 2 和 3 所示的白色粉末和单色粉末。但是，在弯曲表面的情况下，照射到粉末上和已经反射的光引起复杂的干扰。当膜数小时，所产生的干扰波形几乎与在平板上的相同。但是，当膜的总数增加时，多层膜内的干扰变得更复杂。在多层膜的情况下也是如此，事先根据菲涅耳干扰通过计算机模拟可设计光谱反射曲线，以便引起膜厚的最佳组合。特别是，如果在各基础颗粒的表面上形成涂覆膜，那么在事先通过计算机模拟进行设计，以便引起膜厚的最佳组合时，应考虑相位移对基础颗粒表面和所有膜的影响。此外，也应考虑由基础颗粒表面上存在的氧化物层引起的峰位移和由取决于折射率的波长引起的峰位移。在试样

的实际生产中，也涉及到所设计的光谱曲线，并且为了校正实际膜中的光谱曲线，需要使用分光光度计等，同时改变膜厚，以发现在最终的膜靶数中在靶波长处出现反射峰或吸收底下的最佳条件。同样地，如果要着色具有不规则颗粒形状的粉末，那么由于多层膜发生干扰。因此，参照用于球形颗粒的干扰多层膜的条件进行基础膜设计。构成多层膜的各单位涂覆膜的峰位置可通过改变层厚来调节，膜厚可通过改变溶液的组成，反应时间和起始原料添加的次数来调节。因此，可按需要的色调着色粉末。如上所述，通过发现在最终的膜靶数中在靶波长处出现反射峰或吸收底下的最佳条件，同时改变膜形成的条件例如用于膜形成的溶液可获得白色和单色粉末。此外，通过控制用于形成多层膜的材料和单位涂覆膜的厚度的组合，可以调节由于多层膜的干扰引起的颜色产生。于是，在不采用染料或颜料时，可将粉末着色成要求的明亮色调。

图 1 是图示说明本发明多层涂覆的粉末颗粒结构的剖视图；数字 1 表示基础颗粒，2 表示涂层，和 3 表示涂层。

图 2 图示示出了用于构成白色着色粉末多层膜的单位涂覆膜的反射强度光谱波形。

图 3 图示示出了用于构成单色着色粉末多层膜的单位涂覆膜的反射强度光谱波形。

下面将参照实施例更详细地解释本发明。但是，本发明不应该仅受这些实施例的限制。

实施例 1

预计的用途：颜料粉末

第一层：二氧化钛涂层

向 10g 丙烯酸粉末(平均粒径：1.5μm；比重：1.4)中加入 250ml 乙醇，以分散颗粒。用油浴加热容器，使液体的温度保持在 55 ℃。向其中加入 3.5g 异丙醇钛。搅拌该混合物。将使 30ml 乙醇与 3.5g 水混合制备的溶液在 60 分钟内滴加到上述混合物中，使所得到的混合物反应 2 小时。用足够量的乙醇稀释和洗涤反应混合物，然后用真空干燥器在 180 ℃下干燥 8 小时。在干燥后，获得涂覆二氧化钛的粉末 A_1。所获得的涂覆二氧化钛的粉末 A_1 具有令人满意的分散性并且由单个的颗粒组成。该

粉末 A_1 具有峰波长为 455nm 的光谱反射曲线，和在峰波长处具有 32 % 的反射度。它们呈淡蓝色。

第二层：二氧化硅涂层

向 10g 涂覆二氧化钛的粉末 A_1 中加入 100ml 乙醇，以分散颗粒。用油浴加热容器，使液体的温度保持在 55 ℃。向其中加入 6g 乙醇硅(silicon ethoxide)，氨水(29 %)和 8g 水。使该混合物在搅拌下反应 3 小时。在反应后，用足够量的乙醇稀释和洗涤反应混合物，然后过滤。用真空干燥器在 180 ℃下干燥获得的固体物质达 8 小时。在干燥后，获得涂覆二氧化硅－二氧化钛的粉末 A_2。所获得的涂覆二氧化硅－二氧化钛的粉末 A_2 具有极好的分散性。

第三层：二氧化钛涂层

向 10g 涂覆二氧化硅－二氧化钛的粉末 A_2 中加入 250ml 乙醇，以分散颗粒。用油浴加热容器，使液体的温度保持在 55 ℃。向其中加入 3.4g 异丙醇钛(titanium isopropoxide)。搅拌该混合物。将使 30ml 乙醇与 3.4g 水混合制备的溶液在 60 分钟以上滴加到上述混合物中，使所得到的混合物反应 2 小时。用足够量的乙醇稀释和洗涤反应混合物，然后用真空干燥器在 180 ℃下干燥 8 小时。在干燥后，获得涂覆二氧化钛－二氧化硅的粉末 A。所获得的涂覆二氧化钛－二氧化硅的粉末 A 具有令人满意的分散性并且由单个的颗粒组成。该粉末 A 具有峰波长为 448nm 的光谱反射曲线和在峰波长处具有 45 % 的反射度。它们呈蓝色。

第一层至第三层各层的折射率和膜厚示于表 1 中。

表 1

涂层	折射率	膜厚(nm)
第一层：二氧化钛膜	2.3	50
第二层：二氧化硅膜	1.45	99
第三层：二氧化钛膜	2.3	49

实施例 2

预计的用途：颜料粉末

第一层：二氧化钛涂层

向低真空旋转的混合器中加入 100g 丙烯酸粉末(平均粒径: 55μm；比重: 1.5), 事先已经在混合器的上部放置了装有足够量二氧化钛粉末的钨坩埚。加热坩埚，由此蒸发二氧化钛，同时搅拌丙烯酸粉末。于是，用二氧化钛涂覆旋转混合器中的粉末，获得涂覆二氧化钛的粉末 B_1。所获得的涂覆二氧化钛的粉末 B_1 具有令人满意的分散性并且由单个的颗粒组成。该粉末 B_1 具有峰波长为 545nm 的光谱反射曲线和在峰波长处具有 78 % 的反射度。它们呈淡绿色。

第二层: 氟化镁涂层

同样向低真空旋转的混合器中加入 80g 涂覆二氧化钛的粉末 B_1，事先已经在混合器的上部放置了装有足够量氟化镁粉末的钨坩埚。加热坩埚，由此蒸发氟化镁，同时搅拌粉末 B_1。于是，用氟化镁涂覆旋转混合器中的粉末，获得涂覆氟化镁－二氧化钛的粉末 B_2。所获得的涂覆氟化镁－二氧化钛的粉末 B_2 具有令人满意的分散性并且由单个的颗粒组成。

第三层: 二氧化钛涂层

向低真空旋转的混合器中加入 100g 涂覆氟化镁－二氧化钛的粉末 B_2，事先已经在混合器的上部放置了装有足够量二氧化钛粉末的钨坩埚。加热坩埚，由此蒸发二氧化钛，同时搅拌粉末 B_2。于是，用二氧化钛涂覆旋转混合器中的粉末，获得涂覆二氧化钛/氟化镁的粉末 B。所获得的涂覆二氧化钛/氟化镁的粉末 B 具有令人满意的分散性并且由单个的颗粒组成。该粉末 B 具有峰波长为 500nm 的光谱反射曲线和在峰波长处具有 88 % 的反射度。它们呈蓝绿色。

第一层至第三层各层的折射率和膜厚示于表 2 中。

表 2

涂层	折射率	膜厚(nm)
第一层: 二氧化钛膜	2.6	52
第二层: 氟化镁膜	1.38	101
第三层: 二氧化钛膜	2.6	48

实施例 3

预计的用途: 用于化妆品原料的粉末

第一层: 二氧化钛涂层

向 10g 丙烯酸(acrylic)粉末(平均粒径: 1.5μm ; 比重: 1.4)中加入 250ml 乙醇，以分散颗粒。用油浴加热容器，使液体的温度保持在 55 ℃。向其中加入 3.5g 异丙醇钛。搅拌该混合物。将使 30ml 乙醇与 3.5g 水混合制备的溶液在 60 分钟内滴加到上述混合物中，使所得到的混合物反应 2 小时。用足够量的乙醇稀释和洗涤反应混合物，然后用真空干燥器在 180 ℃下干燥 8 小时。在干燥后，获得涂覆二氧化钛的粉末 C_1。所获得的涂覆二氧化钛的粉末 C_1 具有令人满意的分散性并且由单个的颗粒组成。该粉末具有峰波长为 455nm 的光谱反射曲线和在峰波长处具有 32 % 的反射度。它们呈淡蓝色。

第二层: 聚苯乙烯涂层

向 600g 蒸馏水中加入 100g 苯乙烯单体(styrene monomer)。同时在搅拌下加热混合物至 70 ℃，向其中加入十二烷基硫酸钠，以乳化该单体。将 25g 涂覆二氧化钛的粉末 C_1 与该乳化液混合。以高速搅拌所形成的混合物，以充分混合各组分。向其中加入 10 % 的过硫酸铵水溶液，以便引发聚合反应。使该混合物在搅拌下反应 4 小时。在反应完成后，用 2L 蒸馏水稀释反应混合物，通过倾析倒出上清液，收集沉淀物。在过滤纸上干燥沉淀物，获得涂覆聚苯乙烯－二氧化钛的粉末 C_2。所获得的涂覆聚苯乙烯－二氧化钛的粉末 C_2 具有令人满意的分散性并且由单个颗粒组成。

第三层: 二氧化钛涂层

向 10g 涂覆聚苯乙烯－二氧化钛的粉末 C_2 中加入 250ml 乙醇，以分散颗粒。用油浴加热容器，使液体的温度保持在 55 ℃。向其中加入 3.4g 异丙醇钛。搅拌该混合物。将使 30ml 乙醇与 3.4g 水混合制备的溶液在 60 分钟以上滴加到上述混合物中，使所得到的混合物反应 2 小时。用足够量的乙醇稀释和洗涤反应混合物，然后用真空干燥器在 180 ℃下干燥 8 小时。在干燥后，获得涂覆二氧化钛－聚苯乙烯的粉末 C 。所获得的涂覆二氧化钛－聚苯乙烯的粉末 C 具有令人满意的分散性并且由单个的颗粒组成。该粉末 C 具有峰波长为 448nm 的光谱反射曲线和在峰波长处具有 45 % 的反射度。它们呈蓝色。

第一层至第三层各层的折射率和膜厚示于表 3 中。

表 3

涂层	折射率	膜厚(nm)
第一层: 二氧化钛膜	2.3	50
第二层: 聚苯乙烯膜	1.5	75
第三层: 二氧化钛膜	2.3	49

实施例 4

预计的用途: 用于化妆品原料的粉末

第一层: 二氧化钛涂层

向 10g 丙烯酸粉末(平均粒径: 1.5μm; 比重: 1.4)中加入 250ml 乙醇，以分散颗粒。用油浴加热容器，使液体的温度保持在 55 ℃。向其中加入 4.5g 异丙醇钛。搅拌该混合物。将使 30ml 乙醇与 4.5g 水混合制备的溶液在 60 分钟内滴加到上述混合物中，使所得到的混合物反应 2 小时。用足够量的乙醇稀释和洗涤反应混合物，然后用真空干燥器在 180 ℃下干燥 8 小时。在干燥后，获得涂覆二氧化钛的粉末 D_1。所获得的涂覆二氧化钛的粉末 D_1 具有令人满意的分散性并且由单个的颗粒组成。该粉末 D_1 具有峰波长为 545nm 的光谱反射曲线和在峰波长处具有 31 % 的反射度。它们呈绿色。

第二层: 聚苯乙烯涂层

向 600g 蒸馏水中加入 127g 苯乙烯单体。同时在搅拌下加热该混合物至 70 ℃，向其中加入十二烷基硫酸钠，以便乳化该单体。将 25g 涂覆二氧化钛的粉末 D_1 与该乳化液混合。以高速搅拌所形成的混合物，以充分混合各组分。向其中加入 10 % 的过硫酸铵水溶液，引发聚合反应。使该混合物在搅拌下反应 4 小时。在反应完成后，用 2L 蒸馏水稀释反应混合物，通过倾析倒出上清液，收集沉淀物。在过滤纸上干燥该沉淀物，获得涂覆聚苯乙烯－二氧化钛的粉末 D_2。所获得的涂覆聚苯乙烯－二氧化钛的粉末 D_2 具有令人满意的分散性并且由单个的颗粒组成。

第三层: 二氧化钛涂层

向 10g 涂覆聚苯乙烯－二氧化钛的粉末 D_2 中加入 250ml 乙醇，以分

散颗粒。用油浴加热容器，使液体的温度保持在 55 ℃。向其中加入 4.5g 异丙醇钛。搅拌该混合物。将使 30ml 乙醇与 4.5g 水混合制备的溶液在 60 分钟以上滴加到上述混合物中，使所得到的混合物反应 2 小时。用足够量的乙醇稀释和洗涤反应混合物，然后用真空干燥器在 180 ℃下干燥 8 小时。在干燥后，获得涂覆二氧化钛－聚苯乙烯的粉末 D_3。所获得的涂覆二氧化钛－聚苯乙烯的粉末 D_3 具有令人满意的分散性并且由单个的颗粒组成。该粉末 D_3 具有峰波长为 544nm 的光谱反射曲线和在峰波长处具有 43 % 的反射度。它们呈绿色。

第四层：聚苯乙烯涂层

向 600g 蒸馏水中加入 127g 苯乙烯单体。同时在搅拌下加热该混合物至 70 ℃，向其中加入十二烷基硫酸钠，以便乳化该单体。将 25g 涂覆二氧化钛－聚苯乙烯的粉末 D_3 与该乳化液混合。以高速搅拌所形成的混合物，以充分混合各组分。向其中加入 10 % 的过硫酸铵水溶液，引发聚合反应。使该混合物在搅拌下反应 4 小时。在反应完成后，用 2L 蒸馏水稀释反应混合物，通过倾析倒出上清液，收集沉淀物。在过滤纸上干燥该沉淀物，获得涂覆聚苯乙烯－二氧化钛的粉末 D_4。所获得的涂覆聚苯乙烯－二氧化钛的粉末 D_4 具有令人满意的分散性并且由单个的颗粒组成。

第五层：二氧化钛涂层

向 10g 涂覆聚苯乙烯－二氧化钛的粉末 D_4 中加入 250ml 乙醇，以分散颗粒。用油浴加热容器，使液体的温度保持在 55 ℃。向其中加入 4.5g 异丙醇钛。搅拌该混合物。将使 30ml 乙醇与 4.5g 水混合制备的溶液在 60 分钟以上滴加到上述混合物中，使所得到的混合物反应 2 小时。用足够量的乙醇稀释和洗涤反应混合物，然后用真空干燥器在 180 ℃下干燥 8 小时。在干燥后，获得涂覆二氧化钛－聚苯乙烯的粉末 D。所获得的涂覆二氧化钛－聚苯乙烯的粉末 D 具有令人满意的分散性并且由单个的颗粒组成。该粉末 D 具有峰波长为 552nm 的光谱反射曲线和在峰波长处具有 58 % 的反射度。它们呈绿色。通过二氧化钛膜吸收波长为 300nm 和更短的紫外线，并且在该区域内的反射度为 1 % 或更低。

第一层至第五层各层的折射率和膜厚示于表 4 中。

表 4

涂层	折射率	膜厚(nm)
第一层: 二氧化钛膜	2.3	59
第二层: 聚苯乙烯膜	1.5	92
第三层: 二氧化钛膜	2.3	59
第四层: 聚苯乙烯膜	1.5	93
第五层: 二氧化钛膜	2.3	60

实施例 5

预计的用途: 用于化妆品原料的粉末

第一层: 二氧化钛涂层

向 10g 丙烯酸粉末(平均粒径: 1.5μm; 比重: 1.4)中加入 250ml 乙醇，以分散颗粒。用油浴加热容器，使液体的温度保持在 55 ℃。向其中加入 5.5g 异丙醇钛。搅拌该混合物。将使 30ml 乙醇与 5.5g 水混合制备的溶液在 60 分钟以上滴加到上述混合物中，使所得到的混合物反应 2 小时。用足够量的乙醇稀释和洗涤反应混合物，然后用真空干燥器在 180 ℃下干燥 8 小时。在干燥后，获得涂覆二氧化钛的粉末 E_1。所获得的涂覆二氧化钛的粉末 E_1 具有令人满意的分散性并且由单个的颗粒组成。

第二层: 银金属涂层

在搅拌下，向事先制备好的银溶液中分散 20g 涂覆二氧化钛的粉末 E_1。同时通过搅拌使颗粒保持分散，向其中加入 600ml 还原性溶液。搅拌混合物达 30 分钟。结果，获得涂覆银金属－二氧化钛的粉末 E_2，它们具有令人满意的分散性。按下列方式制备上述银溶液和还原性溶液。在制备银溶液时，将 8.75g 硝酸银溶解在 300ml 蒸馏水中。由于产生氧化银的沉淀物，因此加入氨水(29 %)直到沉淀物变成配合离子(complex ion)。接着，加入事先通过将氢氧化钠溶解在 300ml 蒸馏水中制备好的溶液。由于再一次产生氧化银的沉淀物，因此，加入氨水(29 %)直到沉淀物变成配合离子。于是，制备好了银溶液。还原性溶液通过将 45g 葡萄糖溶解在 1L 水中，加入 4g 酒石酸并进行同样的溶解，煮沸形成的溶液达 5 分钟，冷却溶液，然后加入 100ml 乙醇来制备。

第三层：二氧化钛涂层

向250ml乙醇中分散10g涂覆银金属－二氧化钛的粉末E_2。用油浴加热容器，使液体的温度保持在55℃。向其中加入4.5g异丙醇钛。搅拌该混合物。将使30ml乙醇与5.5g水混合制备的溶液在60分钟以上滴加到上述混合物中，使所得到的混合物反应2小时。用足够量的乙醇稀释和洗涤反应混合物，然后用真空干燥器在180℃下干燥8小时。在干燥后，获得涂覆二氧化钛－银金属的粉末E。所获得的涂覆二氧化钛－银金属的粉末E具有令人满意的分散性并且由单个的颗粒组成。该粉末具有底波长为585nm的光谱反射曲线，从该波长处反射度向两侧增强。粉末E具有45％的最大反射度，并且呈红紫红色。在红外线区域内，由于由银膜引起的反射，在整个780－910nm的范围内反射度增强，最大反射度为60％。但是，在紫外线区域内，通过银膜和二氧化钛膜吸收波长为300nm和更短的紫外线，并且在该区域内的反射度不高于5％。

第一层至第三层各层的折射率和膜厚示于表5中。

表5

涂层	折射率	膜厚(nm)
第一层：二氧化钛膜	2.3	64
第二层：银金属膜	0.1+3.5i	20
第三层：二氧化钛膜	2.3	64

如上所述，根据本发明，可提供甚至在长期贮存时保持稳定颜色的颜料粉末，它们含有轻质基础颗粒，不采用染料或颜料即可着色，不仅通过向流体中分散颜料粉末可获得用于单色墨水的颜料，例如蓝色、绿色或黄色，而且也可用作塑料/纸的填料。

可将单色粉末例如蓝色、绿色或黄色粉末用作染眉毛油和眉笔的原料。由于用作化妆品原料的粉末不含染料或颜料，因此，它们不会受到由于染料或颜料的不足或变质而引起的褪色，并且能够长期保持鲜艳的颜色。也能设计多层结构的粉末，它们不仅起着色的作用，而且起吸收具有有害波长，例如紫外线和红外线的电磁辐射的作用，由此防止辐射到达皮肤中，并且将它们用作例如防紫外线(防晒)膏或粉底(foundation)

的原料。

而且，由于本发明用于电流变流体的粉末涂覆膜是致密和连续的膜，因此，粉末具有极好的特性，并且不存在在使用时涂覆膜剥落的缺点。

图 1

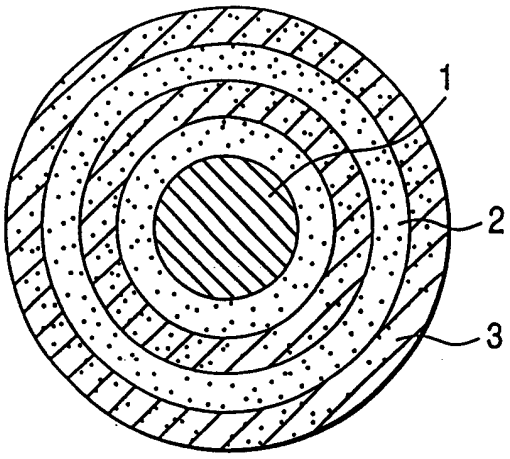


图 2

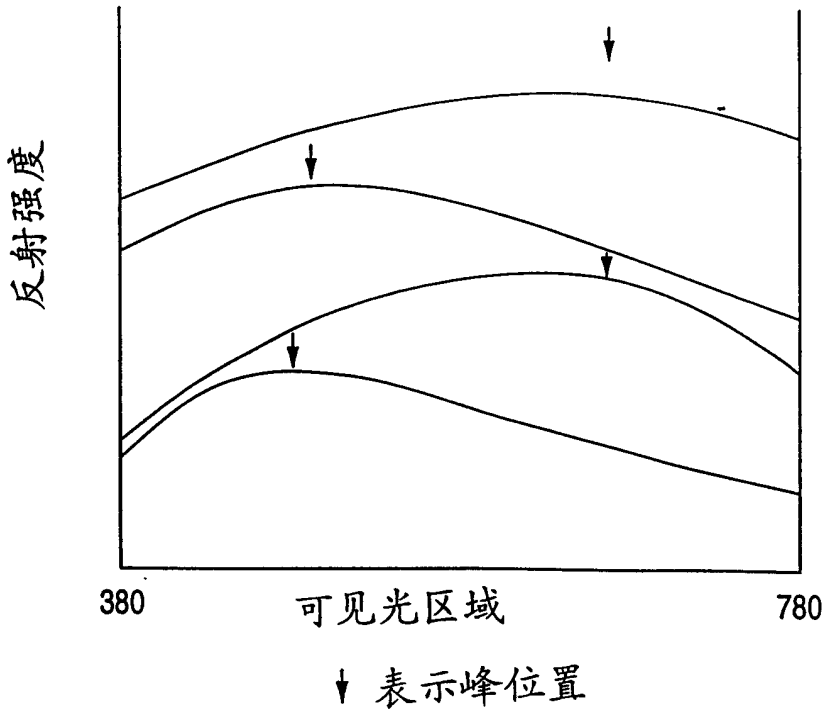


图 3

