

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2011 年 9 月 1 日 (01.09.2011)



PCT



(10) 国际公布号
WO 2011/103713 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09C 1/00 (2006.01) C04B 35/00 (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) A61Q 1/02 (2006.01)
C03C 4/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2010/070734
- (22) 国际申请日: 2010 年 2 月 24 日 (24.02.2010)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 汕头市龙华珠光颜料有限公司 (SHANTOU LONGHUA PEARL LUSTRE PIGMENTS CO., LTD) [CN/CN]; 中国广东省汕头市升平工业区升业南路 15 号, Guangdong 515021 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 刘为忠 (LIU, Weizhong) [CN/CN]; 中国广东省汕头市升平工业区升业南路 15 号, Guangdong 515021 (CN)。 庄育麟 (ZHUANG, Yulin) [CN/CN]; 中国广东省汕头市升平工业区升业南路 15 号, Guangdong 515021 (CN)。
- (74) 代理人: 广州三环专利代理有限公司 (SCIHEAD PATENT AGENT CO., LTD); 中国广东省广州市越秀区先烈中路 80 号汇华商贸大厦 1508 室, Guangdong 510070 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: NEW FLIP-FLOP INTERFERENCE PIGMENTS

(54) 发明名称: 一种新型的随角异色光干涉颜料

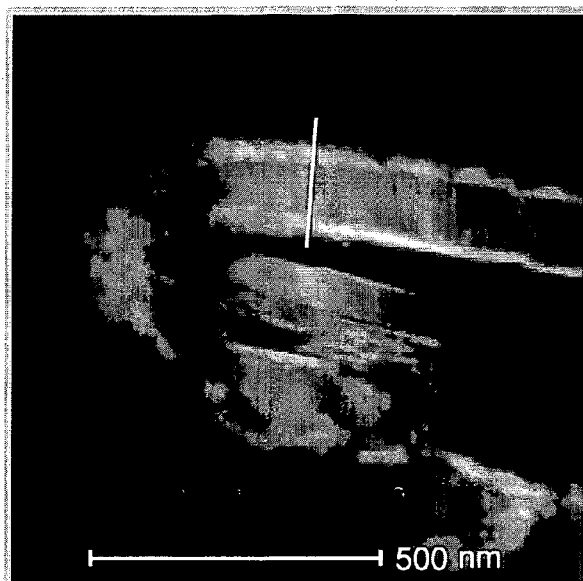


图 1a /Fig.1a

(57) Abstract: A new flip-flop interference pigment comprises a transparent or semitransparent inorganic material flake as substrate. The surface of the substrate is coated with coating layers (A), (B), (C) and an optional coating layer (D) in sequence to form a coating structure with high/low/high refractive index. The coating layers (A) and (C), which are formed by high refractive index materials, include metal oxides, silicates, aluminates and/or the mixture thereof. The coating layer (B), which is formed by low refractive index materials, includes silicon oxide, hydrated silicon oxide, aluminum oxide, hydrated aluminum oxide, magnesium oxide, hydrated magnesium oxide and/or the mixture thereof. The pigments can be used for pigmentation of coating material, paint, ink, plastics, glass, ceramic products and formulating of cosmetics.

[见续页]

WO 2011/103713 A1



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) 摘要:

一种新型随角异色光干涉颜料,该颜料以透明或半透明的无机材料薄片为基片。在基片表面向外依次包覆有(A)、(B)、(C)和非必要的(D)层,形成“高-低-高”折射率的包覆层结构。由高折射率材料构成的包覆层(A)和(C)包含有金属氧化物、硅酸盐、铝酸盐和/或它们的混合物。由低折射率材料构成的包覆层(B)包含有氧化硅、水合氧化硅、氧化铝、水合氧化铝、氧化镁、水合氧化镁和/或它们的混合物。本发明的颜料可以用于在涂料、油漆、油墨、塑料、玻璃、陶瓷产品着色和化妆品制备配方中的应用。

一种新型的随角异色光干涉颜料

技术领域

本发明涉及一种颜料,尤其涉及一种基于多层涂覆片状基质的光干涉颜料,更具体是涉及一种具有色彩饱和度高和随角异色明显的新型随角异色光干涉颜料。

背景技术

带有交替排布的高折射率层和低折射率层的多层光干涉颜料已是公知,它们可以因基片材料的不同、各涂覆层材料或厚度的不同、制备方法的不同而呈现不同的光学效果。随角异色光干涉颜料是随着人们观察角度的不同,颜料会在二种或多种强干涉色之间呈现颜色变化。由无机材料薄片及金属氧化物层和非金属氧化物层交替包覆得到的随角异色光干涉颜料,由于金属氧化物层的折射率和非金属氧化物层的折射率相差较大,在高折射率层和低折射率层界面折射率的变化是一种跳跃式的变化,这样易造成颜料过渡区域的颜色饱和度不高,变色过渡区颜色变化不明显等缺点,从而影响其在化妆品、汽车罩面漆等高档领域的应用。

发明内容

为克服以上存在的问题,本发明提供了一种新型的随角异色光干涉颜料,该颜料具有色彩饱和度高和随角异色明显的特点。

为实现以上目的,本发明的随角异色光干涉颜料以透明或半透明的无机材料薄片为基片,在基片表面向外依次袋式包覆有如下层结构:

- (A) 由高折射率材料构成的包覆层,
- (B) 无色的、折射率 $n \leq 1.8$ 的低折射率包覆层,和
- (C) 由高折射率材料构成的包覆层,和非必要的,
- (D) 外保护层;

其中层(B)和(C)至少出现一次,层(B)总是位于两位于两高折射率材料构成的包覆层之间,形成“高-低-高”折射率包覆层结构,所述的“高-低-高”折射率包覆层结构的层数为大于或等于3的奇数;由高折射率材料构成的包覆层(A)和(C)包含有金属氧化物和硅酸盐、铝酸盐和/或它们的混合物;低折射率包覆层(B)包含有氧化硅、水合氧化硅、氧化铝、水合氧化铝、氧化镁、水合氧化镁和/或它们的混合物或化合物。

上述低折射率包覆层(B)优选二氧化硅或二氧化硅和水合二氧化硅的混合物。

适合包覆层(A)和(C)的材料有:对光具有非选择吸收的材料如无色金属氧化物、硅酸盐和铝酸盐和它们的混合物;对光具有选择吸收的材料如有色金属氧化物、硅酸盐和铝酸盐和它们的混合物,此包覆层的折射率是从小到大逐渐变化,越接近(A)与(B)层的界面、(C)与(B)层的界面,折射率越小,越远离(A)与(B)层的界面、(C)与(B)层的界面,折射率越大。

上述包覆层(A)和(C)的材料为无色的高折射率二氧化钛、硅酸钛、钛硅酸盐和/或它们的混合物;其中硅酸钛、钛硅酸盐中的钛和硅含量是变化的;越接近(A)与(B)层的界面、(C)与(B)层的界面,硅含量越大,钛含量越少,折射率越小;越远离(A)与(B)层的界面、(C)与(B)层的界面,钛含量越多,折射率越大。

上述包覆层(A)和(C)的材料为有色的高折射率三氧化二铁、硅酸铁和/或它们的混合物;其中硅酸铁中的铁和硅含量是变化的;越接近(A)与(B)层的界面、(C)与(B)层的界面,硅含量越大,铁含量越少,折射率越小;越远离(A)与(B)层的界面、(C)与(B)层的界面,铁含量越多,折射率越大。

上述低折射率包覆层(B)还可以均匀或不均匀包含有硅酸铁或硅酸钛。

颜料的干涉色变化是由层(B)的厚度决定,但颜色的变化区间和颜色的色度除与层(B)的厚度有关外,还与层(A)和(C)的厚度密切相关。

上述低折射率包覆层(B)的厚度一般为 20-1000 nm,最好是 50-900 nm。

上述由高折射率材料构成的包覆层(A)和(C)的厚度一般为 5-165 nm,最好为 10-150 nm。

上述合适的无机材料薄片是片状硅酸盐,此片状硅酸盐主要是浅色的或白色云母,最好是湿磨白云母,也可以是其它天然云母、人工合成云母、滑石粉或玻璃片。

由高折射率材料和透明或半透明低折射率材料交替包覆的结构使颜料具有一系列的干涉色变化,随着观察角度的变化,而具有颜色的流动,即随角异色。

申请人发现,当只在基片上包覆高折射率材料(A)层,如二氧化钛时,随着包覆率的增加,它分别出现单一干涉色:银白、黄、橙、红、紫、蓝和绿色,而不会出现颜色的流动。

当在基片上包覆高折射率材料(A)层后再包覆低折射率材料(B)层后,在干粉末状时具有干涉色,然后再分散于清漆中时,则干涉色消失。

当在基片上包覆(A)层和(B)层后,再包覆高折射率材料(C)层后,就可以得到变化的干涉色,当这三层厚度分别在一个合适的比例时,可以得到色彩流动的效果,而且色彩饱和度最高。

本发明的随角异色颜料还可以有一个外包覆保护层(D),此层主要目的是提供颜料的耐候性、耐水性,以利于颜料用于户外,耐水和耐光,如外墙涂料和轿车油漆等用途。

保护层(D)可以是低折射率或高折射率金属氧化物,它们可以是无色的,也可以有色的,如氧化硅、水合氧化硅、氧化铝、水合氧化铝、

氧化锡、氧化锆、氧化铬(III)、氧化铈等,或它们的混合物。

保护层(D)也可以是硅酸盐与氧化物的混合物。

保护层(D)的包覆量可视所应用领域的要求而确定。

保护层(D)对颜料的最终干涉色也有一定的影响,当保护层(D)包覆的是低折射率的无色金属氧化物时,如氧化硅、水合氧化硅、氧化铝、水合氧化铝,由于折射率较低,对颜料的干涉色影响不大;

当保护层(D)包覆的是有色金属氧化物时,如氧化铬(III),它对颜料的外观色和干涉色有一定影响;当保护层(D)包覆的是无色高折射率金属氧化物作为时,如氧化锆、氧化锡,它们会增加颜料的干涉色,因此必须注意它们的应用。

本发明的颜料是采用湿化学法在基片的表面交替沉积高折射率金属氧化物、硅酸盐、铝酸盐的混合层及低折射率氧化硅或氧化铝层。

本发明的随角异色光干涉颜料,由于高折射率材料构成的包覆层除金属氧化物外,还包含有硅酸盐、铝酸盐和/或它们的混合物,而且硅酸盐、铝酸盐和/或它们的混合物在高折射率包覆层和低折射率包覆层的界面含量最高、越远离界面含量越低,而硅酸盐和铝酸盐的折射率小于金属氧化物,大于氧化硅,这样就形成一个折射率逐渐均匀变化的结构,由此结构获得的随角异色颜料,其过渡区域颜色饱和度高,变色过渡区颜色逐渐变化非常明显,它们可被用于有色涂料,包括印刷油墨、塑料、玻璃、陶瓷等装饰性材料的制备中,且特别适用于对产品颜色渐变要求高的化妆品行业。

附图说明

图1a为本发明实施例1的随角异色光干涉颜料样品的电镜扫描图;

图1b为图1a随角异色光干涉颜料样品的成分线性扫描图;

图2a为本发明实施例1的随角异色光干涉颜料样品的电镜扫描图;

图2b为图2a对应的能量弥散X射线分析结果图;

图 3a 为图 2a 的随角异色光干涉颜料样品的电镜扫描图;

图 3b 为图 3a 对应的能量弥散 X 射线分析结果图。

具体实施方式

实施例 1

结构: “玻璃片/三氧化二铁+硅酸铁混合层/二氧化硅层/三氧化二铁+硅酸铁混合层”

取 100 克厚度为 2-3 微米、粒径为 30-50 微米的硅酸钙钠玻璃薄片, 采用三氯化铁或硫酸铁溶液在玻璃薄片的表面水解沉积含羟基氧化铁层, 水解温度为 80℃, pH 值控制在 4.0; 采用硅酸钠溶液依次水解沉积羟基氧化硅层, 水解温度为 80℃, pH 值控制在 9; 再采用三氯化铁或硫酸铁溶液水解沉积第二层羟基氧化铁层, 水解温度为 80℃, pH 值控制在 4.0; 各包覆层的厚度通过铁盐和硅酸钠溶液的添加量控制, 直到达到要求的终点。将浆液过滤, 在 150℃下干燥, 再在 700℃下煅烧 1 小时。由于热运动作用, 发生铁离子向羟基氧化硅层、硅酸根离子向羟基氧化铁层的扩散、渗透和替代作用, 最后在 Fe_2O_3 层和 SiO_2 层的界面及界面附近聚积硅酸铁, 硅酸铁的含量界面最高, 越远离界面含量越低, 从而得到由高折射率三氧化二铁和硅酸铁混合层及低折射率 SiO_2 层构成的“玻璃片/三氧化二铁+硅酸铁混合层/二氧化硅层/三氧化二铁+硅酸铁混合层”结构。

将上述得到的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, 它显示出色彩饱和度高、颜色逐渐变化非常明显的从紫红色——黄绿色的色彩流动。

将上述得到的颜料取样进行电镜扫描和成分线性扫描, 结果如图 1a 和图 1b 所示。图 1 清楚显示, 在样品中的两层含有硅酸铁。

硅酸铁层的成分可以一个通式 “ $\text{Fe}_{2-x}\text{Si}_{3x/4}\text{O}_3$ ” 表示。根据成分线性扫描图谱 (图 1b), 在邻近玻璃片层的 “三氧化二铁+硅酸铁混合层”

和最外面的“三氧化二铁+硅酸铁混合层”中，离纯二氧化硅层越近，“x”的值就越小。

图 2a、2b、3a 和 3b 清楚地显示三氧化二铁+硅酸铁混合层的 Si/Fe 比随着位置的不同而改变。接近纯二氧化硅层的点的 Si/Fe 比为 1: 0.24，而接近玻璃片层的点的 Si/Fe 比为 1: 3.65。由于硅铁比值随位置而变化，两层“三氧化二铁+硅酸铁混合层”折射率也呈梯度变化。两层“三氧化二铁+硅酸铁混合层”的折射率梯度变化是色彩饱和度高、颜色过渡圆润的重要原因。

实施例 2

结构：“白云母/ 二氧化钛+硅酸钛或钛硅酸盐混合层/ SiO_2 层/ 硅酸钛或钛硅酸盐混合层+二氧化钛混合层”

取 16 克粒径为 10-60 的白云母粉，采用四氯化钛溶液在白云母粉的表面水解沉积含羟基氧化钛层，水解温度为 75°C ，pH 值控制在 2.5；采用硅酸钠溶液依次水解沉积羟基氧化硅层，水解温度为 80°C ，pH 值控制在 8.5；再采用四氯化钛溶液水解沉积第二层羟基氧化钛层，水解温度为 75°C ，pH 值控制在 2.5；各包覆层的厚度通过四氯化钛和硅酸钠溶液的添加量控制，直到达到要求的终点。将浆液过滤，在 150°C 下干燥，再在 800°C 下煅烧 1 小时。由于热运动作用，发生钛离子向羟基氧化硅层、硅酸根离子向羟基氧化钛层的扩散、渗透和替代作用，最后在 TiO_2 层和 SiO_2 层的界面及界面附近聚积硅酸钛或钛硅酸盐，从而得到由高折射率二氧化钛+硅酸钛或钛硅酸盐混合层及低折射率 SiO_2 层构成的“白云母/二氧化钛+硅酸钛或钛硅酸盐混合层/ SiO_2 层/ 硅酸钛或钛硅酸盐混合层+二氧化钛混合层”结构。

将上述得到的颜料与水性氧化淀粉和 PVA 制成的胶粘剂按一定的比例混合，然后在有黑白底的刮样纸上刮样，它示出色彩饱和度高、颜色逐渐变化非常明显的从蓝绿色到橙黄色的色彩流动。

结构：“玻璃片/三氧化二铁+硅酸铁混合层/二氧化硅层/三氧化二铁+硅酸铁混合层/氧化铝+二氧化硅”

将实施例 1 得到的颜料悬浮于去离子水中，采用三氯化铝溶液在颜料表面水解沉积羟基氧化铝层，水解温度为 75℃，pH 值为 5，搅拌 15 分钟，用氢氧化钠调溶液的 pH 值为 8.5，滴加硅酸钠溶液，直到到达要求的终点；过滤、干燥，煅烧，得到“玻璃片/三氧化二铁+硅酸铁混合层/二氧化硅层/三氧化二铁+硅酸铁混合层/氧化铝+二氧化硅”结构的颜料。保护层氧化铝+二氧化硅的厚度可由三氯化铝和硅酸钠溶液的添加量控制。

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，它示出色彩饱和度高、颜色逐渐变化非常明显的从紫红色——黄绿色的色彩流动，由此可见，保护层为低折射率材料时，对颜料的干涉色影响不大。

实施例 4

结构：“玻璃片/三氧化二铁+硅酸铁混合层/二氧化硅层/三氧化二铁+硅酸铁混合层/二氧化硅层/三氧化二铁+硅酸铁混合层”

将实施例 1 得到的颜料再采用硅酸钠溶液依次水解沉积羟基氧化硅层，水解温度为 80℃，pH 值控制在 9；再采用三氯化铁或硫酸铁溶液水解沉积第二层羟基氧化铁层，水解温度为 80℃，pH 值控制在 4.0；各包覆层的厚度通过铁盐和硅酸钠溶液的添加量控制，直到达到要求的终点。将浆液过滤，在 150℃下干燥，再在 700℃下煅烧 1 小时，得到“玻璃片/三氧化二铁+硅酸铁混合层/二氧化硅层/三氧化二铁+硅酸铁混合层/二氧化硅层/三氧化二铁+硅酸铁混合层”结构。

将上述得到的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，它示出色彩饱和度更高、

实施例 5

结构：“白云母/ 二氧化钛+硅酸钛或钛硅酸盐混合层/ SiO_2 层/硅酸钛或钛硅酸盐混合层+二氧化钛混合层/ SiO_2 层/硅酸钛或钛硅酸盐混合层+二氧化钛混合层”

将实施例 2 得到的颜料再采用硅酸钠溶液依次水解沉积羟基氧化硅层，水解温度为 80°C ，pH 值控制在 8.5；再采用四氯化钛溶液水解沉积第二层羟基氧化钛层，水解温度为 75°C ，pH 值控制在 2.5；各包覆层的厚度通过四氯化钛和硅酸钠溶液的添加量控制，直到达到要求的终点。将浆液过滤，在 150°C 下干燥，再在 800°C 下煅烧 1 小时得到“白云母/ 二氧化钛+硅酸钛或钛硅酸盐混合层/ SiO_2 层/硅酸钛或钛硅酸盐混合层+二氧化钛混合层/ SiO_2 层/硅酸钛或钛硅酸盐混合层+二氧化钛混合层”结构。

将上述得到的颜料与水性氧化淀粉和 PVA 制成的胶粘剂按一定的比例混合，然后在有黑白底的刮样纸上刮样，它示出色彩饱和度更高、颜色过渡更柔和。

本发明的随角异色颜料是粉末状颜料，它可与许多其它种类的颜料混合使用，从而得到奇妙的色彩和光学效果，尤其是与透明的有机颜料、金属颜料或金属氧化物颜料混合。

权 利 要 求 书

1、一种新型随角异色光干涉颜料，该颜料以透明或半透明的无机材料薄片为基片，在基片表面向外依次袋式包覆有如下层结构：

(A) 由高折射率材料构成的包覆层，

(B) 无色的、折射率 $n \leq 1.8$ 的低折射率包覆层，和

(C) 由高折射率材料构成的包覆层，

和非必要的

(D) 外保护层；

其中层 (B) 和 (C) 至少出现一次，层 (B) 总是位于两高折射率材料构成的包覆层之间，形成“高-低-高”折射率包覆层结构，所述的“高-低-高”折射率包覆层结构的层数为大于或等于 3 的奇数；由高折射率材料构成的包覆层 (A) 和 (C) 包含有金属氧化物和硅酸盐、铝酸盐和/或它们的混合物；低折射率包覆层 (B) 包含有氧化硅、水合氧化硅、氧化铝、水合氧化铝、氧化镁、水合氧化镁和/或它们的混合物或化合物。

2、根据权利要求 1 所述的新型随角异色光干涉颜料，其特征在于：所述低折射率包覆层 (B) 为二氧化硅或二氧化硅和水合二氧化硅的混合物。

3、根据权利要求 2 所述的新型随角异色光干涉颜料，其特征在于：所述包覆层 (A) 和 (C) 的材料为无色的高折射率二氧化钛和硅酸钛、钛硅酸盐和/或它们的混合物，其中硅酸钛、钛硅酸盐中的钛和硅含量是变化的；越接近 (A) 与 (B) 层的界面、(C) 与 (B) 层的界面，硅含量越多，钛含量越少，折射率越小；越远离 (A) 与 (B) 层的界面、(C) 与 (B) 层的界面，硅含量越少，钛含量越多，折射率越大。

4、根据权利要求 2 所述的新型随角异色光干涉颜料，其特征在于：所

述包覆层(A)和(C)的材料为有色的高折射率三氧化二铁和硅酸铁和/或它们的混合物,其中硅酸铁中的铁和硅含量是变化的;越接近(A)与(B)层的界面、(C)与(B)层的界面,硅含量越多,铁含量越少,折射率越小;越远离(A)与(B)层的界面、(C)与(B)层的界面,硅含量越少,铁含量越多,折射率越大。

- 5、根据权利要求3所述的新型随角异色光干涉颜料,其特征在于:所述低折射率包覆层(B)还均匀或不均匀包含有硅酸钛。
- 6、根据权利要求4所述的新型随角异色光干涉颜料,其特征在于:所述低折射率包覆层(B)还均匀或不均匀包含有硅酸铁。
- 7、根据权利要求5或6所述的新型随角异色光干涉颜料,其特征在于:所述低折射率包覆层(B)的厚度为20-1000 nm,最好为50-900 nm。
- 8、根据权利要求5或6所述的新型随角异色光干涉颜料,其特征在于:所述由高折射率材料构成的包覆层(A)和(C)的厚度为5-165 nm,最好为10-150 nm。
- 9、根据权利要求5或6所述的新型随角异色光干涉颜料,其特征在于:所述保护层(D)是由无色或有色金属氧化物、金属羟基氧化物、非金属氧化物、非金属羟基氧化物和/或磷酸盐组成。
- 10、权利要求1所述的新型随角异色光干涉颜料在涂料、油漆、油墨、塑料、玻璃、陶瓷产品着色和化妆品制备配方中的应用。

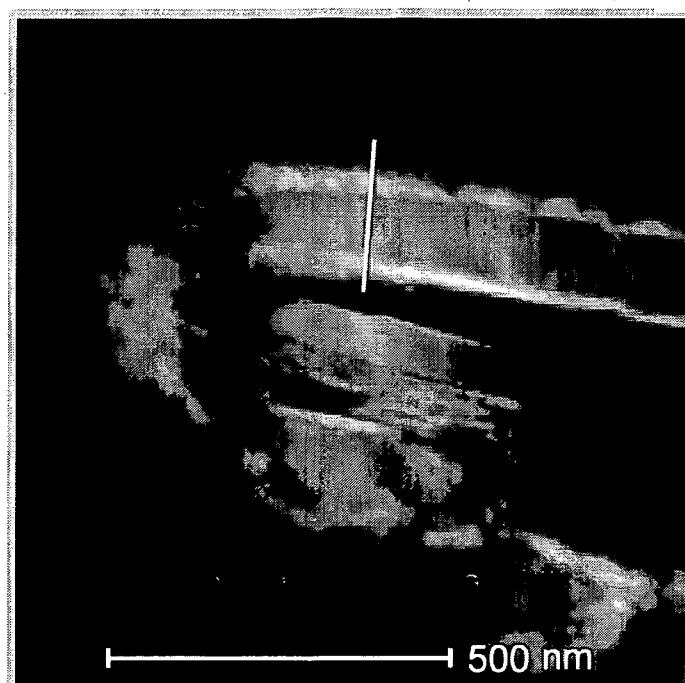


图 1a

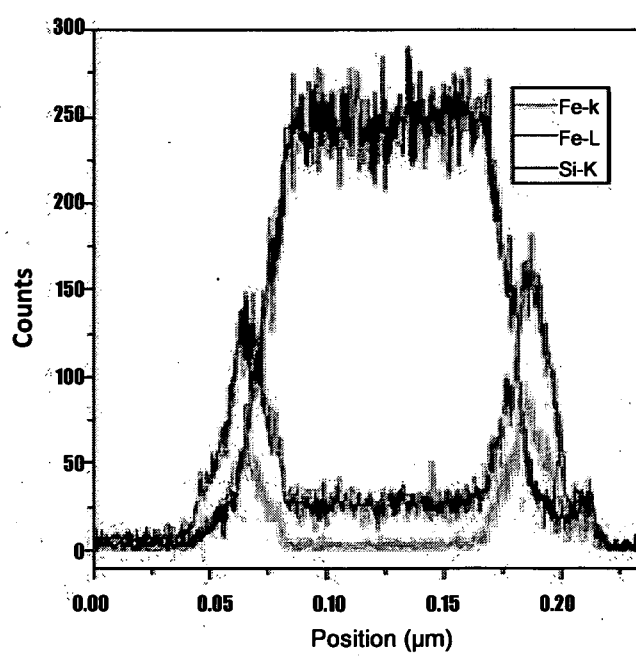


图 1b

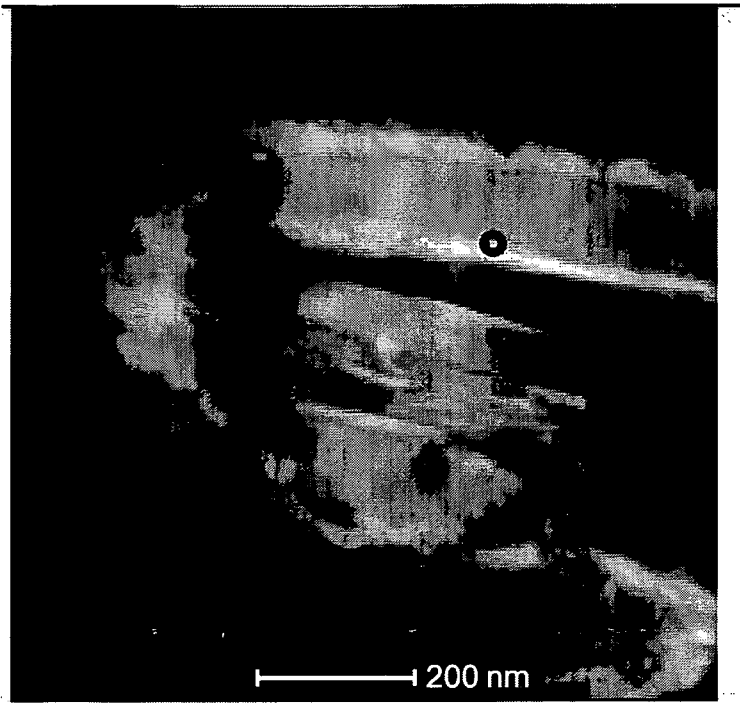


图 2a

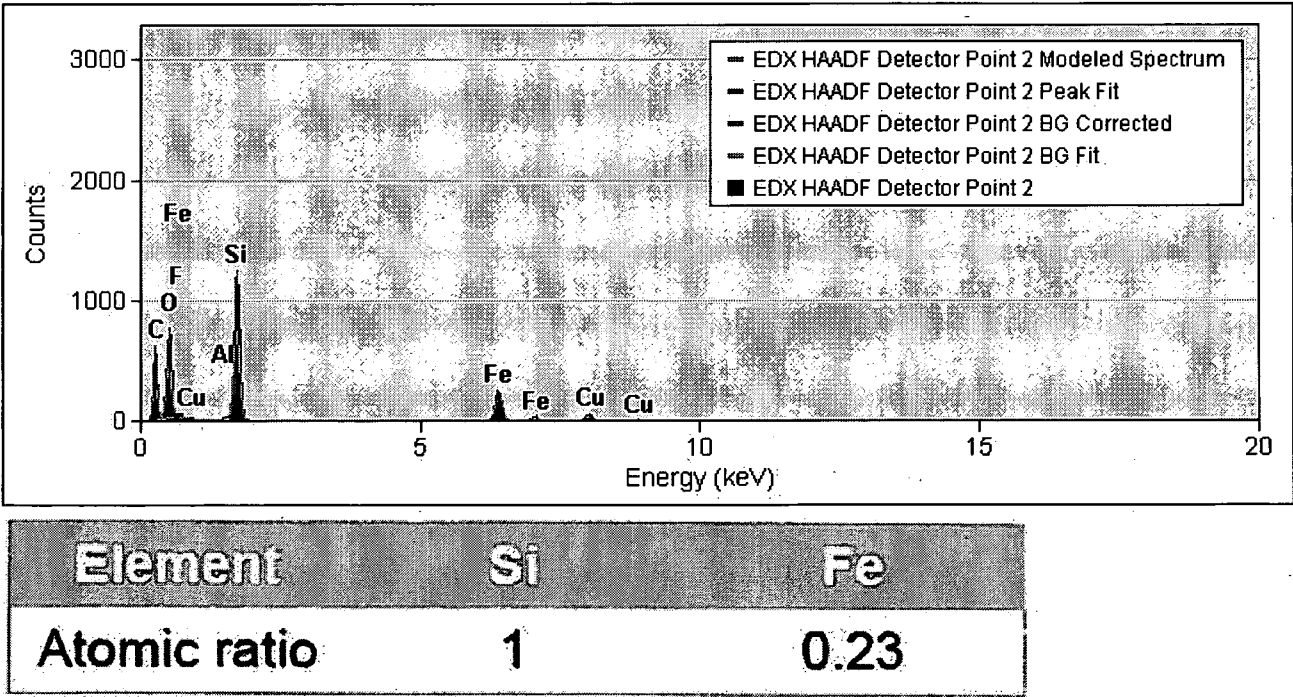


图 2b

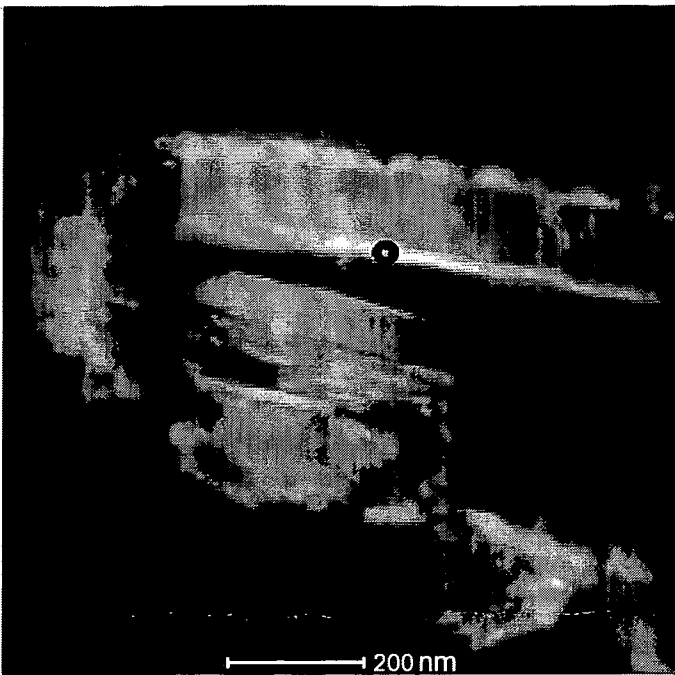


图 3a

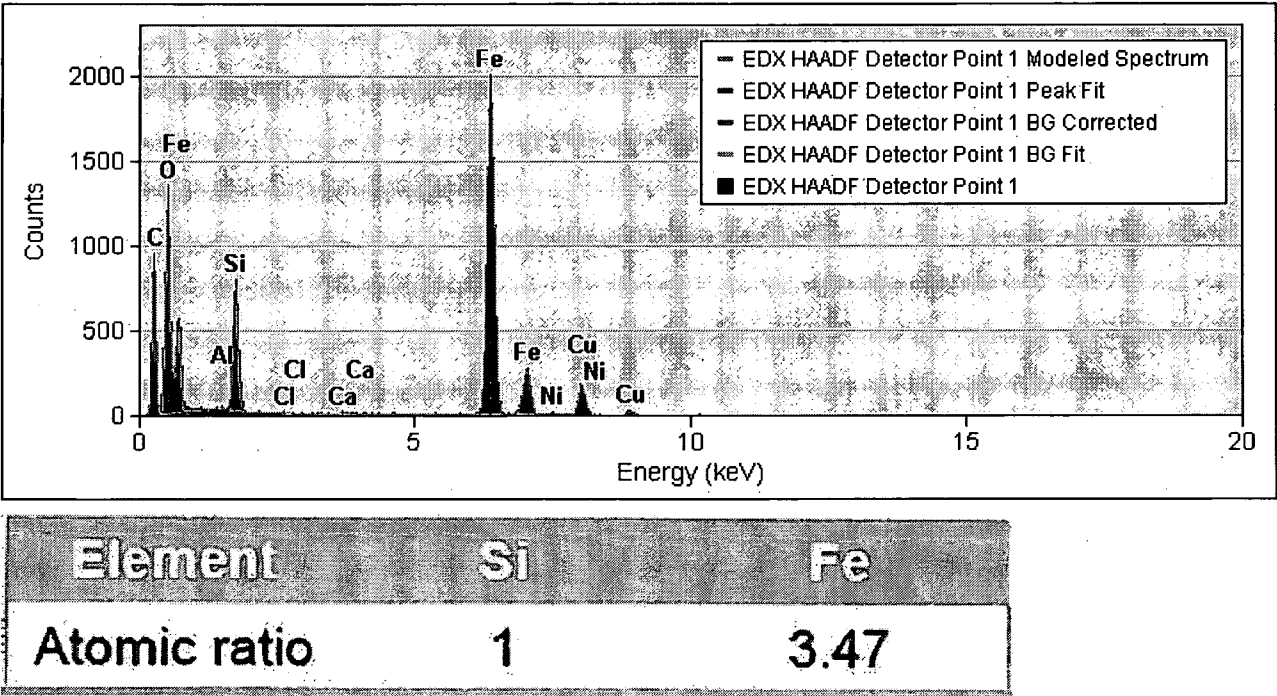


图 3b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/070734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:C09C1, C09C3, C07D7, C07D11, C07D17, A61Q1/02, A61K8/19

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC : flip w flop, flop, angle w dependent, angle w following, optically w variable, optically w variation, pigment?, paint?, interference w pigment?, effect w pigment?, silicon w oxide, aluminum w oxide, magnesium w oxide, refractive w index

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101565563 A (SHANTOU LONGHUA ZHUGUANG PAINT CO LTD) 28 Oct.2009 (28.10.2009) See claims 1-10, examples 1-3	1-10
A	CN 101563427 A (BASF CORP) 21 Oct.2009 (21.10.2009) See claims 1-20	1-2,10
A	CN 1266229 C (SHANTOU LONGHUA ZHUGUANG PAINT CO LTD) 26 Jul.2006 (26.07.2006) See claims 1-6	1-2,10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&”document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 Nov. 2010 (18.11.2010)	Date of mailing of the international search report 02 Dec. 2010 (02.12.2010)
--	--

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer
QU,Zaidan
Telephone No. (86-10)62084552

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/070734

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 100362057 C (LIN Yizhong) 16 Jan.2008 (16.01.2008) See claims 1,4-5,8	1-2,10
A	CN 1323117 C (FU Jiansheng ET AL.) 27 Jun.2007 (27.06.2007) See claim 1, example 1	1-2,10
A	CN 1732234 A (ENGELHARD CORP) 08 Feb. 2006 (08.02.2006) See claims 1-20	1-2,10
A	CN 101565565 A (SUN Jiayue ET AL.) 28 Oct.2009 (28.10.2009) See claims 1-2, examples 1-2	1,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2010/070734

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101565563 A	28.10.2009	None	
CN 101563427 A	21.10.2009	WO 2008048922 A2	24.04.2008
		US 2008181921 A1	31.07.2008
		WO 2008048922 A3	07.08.2008
		EP 2078057 A2	15.07.2009
		KR 20090075859 A	09.07.2009
		JP 2010507009 T	04.03.2010
CN 1266229 C	26.07.2006	CN 1597793 A	23.03.2005
		WO 2006015530 A1	16.02.2006
		EP 1780245 A1	02.05.2007
		KR 20070054652 A	29.05.2007
		JP 2008509068 T	27.03.2008
		US 2009090275 A`	09.04.2009
CN 100362057 C	16.01.2008	CN 1803936 A	19.07.2006
CN 1323117 C	27.06.2007	CN 1563210 A	12.01.2005
		WO 2005100486 A1	27.10.2005
		EP 1739138 A1	03.01.2007
		US 2008011198 A1	17.01.2008
		US 2010011991 A1`	21.01.2010
CN 1732234 A	08.02.2006	US 2004123779 A1	01.07.2004
		WO 2004061012 A2	22.07.2004
		AU 2003300448 A1	29.07.2004
		AU 2003300448 A2	29.07.2001
		EP 1583804 A2	12.10.2005
		MXPA 05007022 A	01.09.2005
		BR 0317871 A	06.12.2005
		JP 2006522165 T	28.09.2006
		KR 20050088348 A	05.09.2005
		INKOLNP 200501241 E	10.11.2006
		US 7318861 B2	15.01.2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2010/070734

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101565565 A	28.10.2009	EP 2075290 A2	01.07.2009
		TW 200521193 A	01.07.2005
		IN 222378 B	08.08.2008
		US 2004123778 A	01.07.2007
		US 7045007 B	16.05.2006
		CA 2511990 A	22.07.2004
		None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/070734

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

C09C 1/00 (2006.01) i

C09C 3/06 (2006.01) i

C09D 7/12 (2006.01) i

C03C 4/02 (2006.01) i

C04B 35/00 (2006.01) i

C08K 3/00 (2006.01) i

A61Q 1/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2010/070734

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:C09C1, C09C3, C07D7, C07D11, C07D17, A61Q1/02, A61K8/19

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 随角异色, 颜料, 涂料, 珠光颜料, 效应颜料, 折射率, 氧化硅, 氧化铝, 氧化镁, flip w flop, flop, angle w dependent, angle w following, optically w variable, optically w variation, pigment?, paint?, interference w pigment?, effect w pigment?, silicon w oxide, aluminum w oxide, magnesium w oxide, refractive w index

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 101565563 A (汕头市龙华珠光颜料有限公司) 28.10 月 2009 (28.10.2009) 参见权利要求 1-10, 实施例 1-3	1-10
A	CN 101563427 A (巴斯福公司) 21. 10 月 2009 (21.10.2009) 参见权利要求 1-20	1-2, 10
A	CN 1266229 C (汕头市龙华珠光颜料有限公司) 26. 7 月 2006 (26.07.2006) 参见权利要求 1-6	1-2, 10
A	CN 100362057 C (林一中) 16. 1 月 2008 (16.01.2008) 参见权利要求 1、4-5、8	1-2, 10

☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

18.11 月 2010 (18.11.2010)

国际检索报告邮寄日期

02.12 月 2010 (02.12.2010)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

曲在丹

电话号码: (86-10) **62084552**

C(续). 相关文件

类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 1323117 C (付建生等) 27. 6 月 2007 (27.06.2007) 参见权利要求 1, 实施例 1	1-2, 10
A	CN 1732234 A (恩格哈德公司) 08. 2 月 2006 (08.02.2006) 参见权利要求 1-20	1-2, 10
A	CN 101565565 A (孙家跃等) 28.10 月 2009 (28.10.2009) 参见权利要求 1-2, 实施例 1-2	1, 10

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2010/070734

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 101565563 A	28.10.2009	无	
CN 101563427 A	21.10.2009	WO 2008048922 A2	24.04.2008
		US 2008181921 A1	31.07.2008
		WO 2008048922 A3	07.08.2008
		EP 2078057 A2	15.07.2009
		KR 20090075859 A	09.07.2009
		JP 2010507009 T	04.03.2010
CN 1266229 C	26.07.2006	CN 1597793 A	23.03.2005
		WO 2006015530 A1	16.02.2006
		EP 1780245 A1	02.05.2007
		KR 20070054652 A	29.05.2007
		JP 2008509068 T	27.03.2008
		US 2009090275 A`	09.04.2009
CN 100362057 C	16.01.2008	CN 1803936 A	19.07.2006
CN 1323117 C	27.06.2007	CN 1563210 A	12.01.2005
		WO 2005100486 A1	27.10.2005
		EP 1739138 A1	03.01.2007
		US 2008011198 A1	17.01.2008
		US 2010011991 A1	21.01.2010
CN 1732234 A	08.02.2006	US 2004123779 A1	01.07.2004
		WO 2004061012 A2	22.07.2004
		AU 2003300448 A1	29.07.2004
		AU 2003300448 A2	29.07.2004
		EP 1583804 A2	12.10.2005
		MXPA 05007022 A	01.09.2005
		BR 0317871 A	06.12.2005
		JP 2006522165 T	28.09.2006
		KR 20050088348 A	05.09.2005
		INKOLNP 200501241 E	10.11.2006
		US 7318861 B2	15.01.2008
		EP 2075290 A2	01.07.2009
		TW 200521193 A	01.07.2005
		IN 222378 B	08.08.2008
		US 2004123778 A	01.07.2007
		US 7045007 B	16.05.2006
		CA 2511990 A	22.07.2004
CN 101565565 A	28.10.2009	无	

主题的分类:

C09C 1/00 (2006.01) i

C09C 3/06 (2006.01) i

C09D 7/12 (2006.01) i

C03C 4/02 (2006.01) i

C04B 35/00 (2006.01) i

C08K 3/00 (2006.01) i

A61Q 1/02 (2006.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类