



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102660157 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 12

(21) 申请号 201210160602. 4

A61K 8/26 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 05. 22

(71) 申请人 福州坤彩精化有限公司

地址 350314 福建省福州市福清市元洪投资
区海城路

(72) 发明人 杨伦全 谢秉昆 吴跃金

(74) 专利代理机构 北京卓恒知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 11394

代理人 唐曙晖 刘明芳

(51) Int. Cl.

C09C 1/40 (2006. 01)

C09C 3/06 (2006. 01)

C08K 9/10 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

C09D 5/36 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种大粒径合成云母珠光颜料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种大粒径合成云母珠光颜料, 其特征在于, 其以 $d_{50}=50\sim 600\mu\text{m}$ 的大粒径合成云母粉为基材, 在该基材的表面上具有在作为沉积剂的可溶性三价铝盐的存在下、以可水解生成高折射率氧化物的可溶性盐为水解前驱体进行水解包膜而形成的高折射率氧化物膜。本发明还涉及大粒径合成云母珠光颜料的制备方法。本发明的大粒径合成云母珠光颜料具有超强的、星星般的闪烁感, 具有极好的装饰效果, 可广泛用于化妆品、合成革、塑料、纺织服装、油漆涂料等行业。

1. 一种大粒径合成云母珠光颜料,其特征在於,其以 $d_{50}=50\sim 600\ \mu\text{m}$ 的大粒径合成云母粉为基材,在该基材的表面上具有高折射率的氧化物膜,该膜是在基材和作为沉积剂的可溶性三价铝盐的存在下以可水解生成高折射率氧化物的可溶性盐为水解前驱体进行水解包膜而在基材上形成的。

2. 根据权利要求 1 所述的大粒径合成云母珠光颜料,其特征在於,在水解包膜中,三价铝盐的加入量为每公斤 (kg) 合成云母粉加入按 Al^{3+} 计 $2\sim 6\text{g}$ 的可溶性三价铝盐。

3. 根据权利要求 2 所述的大粒径合成云母珠光颜料,其特征在於,水解包膜的覆盖率为 $5\sim 45\%$ 、优选 $6.5\sim 30\%$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的大粒径合成云母珠光颜料,其特征在於,所述可溶性铝盐选自结晶三氯化铝、硝酸铝、硫酸铝等中的一种或两种以上。

5. 根据权利要求 1~4 的任一项所述的大粒径合成云母珠光颜料,其特征在於,所述高折射率的氧化物选自 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 中的一种或两种以上。

6. 根据权利要求 1~4 的任一项所述的大粒径合成云母珠光颜料,其特征在於,所述可水解生成高折射率氧化物的可溶性盐选自: TiCl_4 、 TiOSO_4 、 SnCl_4 、 FeCl_3 、 FeSO_4 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 ZnCl_2 、 ZnSO_4 、 ZrOCl_2 中的一种或两种以上。

7. 权利要求 1 的大粒径合成云母珠光颜料的制备方法,其特征在於包括以下步骤:

(1)、将粒径为 $d_{50}=50\sim 600\ \mu\text{m}$ 的大粒径合成云母粉与水,优选电导率小于 $20\ \mu\text{s}/\text{cm}$ 的反渗透水或电导率小于 $50\ \mu\text{s}/\text{cm}$ 的去离子水,按固液比 $1:5\sim 11.5$ 搅拌配成浆料,在搅拌状态下,将浆料升温至 $70\sim 90^\circ\text{C}$;

(2)、按每公斤合成云母粉加入按 Al^{3+} 计 $2\sim 6\text{g}$ 的可溶性三价铝盐,其中铝盐溶液的浓度为 $10\sim 30\text{wt}\%$,继续恒温搅拌 $10\sim 30\text{min}$;

(3)、用稀盐酸将 pH 值调至 $1.6\sim 3.5$,按每公斤合成云母粉每小时加料 $0.1\sim 0.8\text{mol}$ 计,将浓度为 $0.5\sim 4.0\text{mol}/\text{L}$ 可水解生成高折射率氧化物的可溶性盐溶液缓慢加入浆料中,同时用 $2\text{mol}/\text{L}$ 氢氧化钠或氨水保持 pH 恒定,在恒温、恒定 pH 值下,加料至所需色相,停止加料,继续恒温搅拌 $10\sim 30\text{min}$;

(4)、将步骤 (3) 所得浆料过滤,用反渗透水洗涤至 $\text{pH}=5\sim 7$,在温度为 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 干燥, $500\sim 900^\circ\text{C}$ 煅烧,得到大粒径合成云母珠光颜料。

8. 根据权利要求 7 所述的大粒径合成云母珠光颜料的制备方法,其特征在於,所述可溶性铝盐选自结晶三氯化铝、硝酸铝、硫酸铝等中的一种或两种以上;所述高折射率氧化物选自 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 中的一种或两种以上;所述可水解生成高折射率氧化物的可溶性盐选自: TiCl_4 、 TiOSO_4 、 SnCl_4 、 FeCl_3 、 FeSO_4 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 ZnCl_2 、 ZnSO_4 、 ZrOCl_2 中的一种或两种以上。

9. 根据权利要求 7 所述的大粒径合成云母珠光颜料的制备方法,其特征在於,在步骤 (3) 中加料至在煅烧步骤后获得 $5\sim 45\%$ 、优选 $6.5\sim 30\%$ 的高折射率氧化物的覆盖率。

10. 根据权利要求 1~6 的大粒径合成云母珠光颜料或由权利要求 7~9 中任何一项所述的方法所获得的大粒径合成云母珠光颜料用于化妆品、合成革、塑料、纺织服装、或油漆涂料中的用途。

一种大粒径合成云母珠光颜料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种大粒径合成云母珠光颜料及其制备方法,属于无机非金属效果颜料领域。

背景技术

[0002] 近年,以合成云母为基材的珠光颜料,以其高白度(银白系列)、色彩鲜艳(虹彩及金属色系列)、无有害微量元素、耐高温、无放射性等优良性能而逐步得到广泛的应用。尤其是粒径为 $50\sim 1000\mu\text{m}$ 的大粒径合成云母珠光颜料,具有超强的闪烁感,更具特别的装饰效果。在此大粒径范围内,天然云母不可避免的杂色片严重影响到云母基珠光颜料的品质;以玻璃磷片为基材的珠光颜料,因其基材易碎和对皮肤的刺激而限制了它的使用范围。合成云母大粒径珠光颜料克服上述两种基材的缺点,具有良好的韧性,同时又有极好的白度,超强的闪烁感。但在大粒径合成云母珠光颜料的制备上有一大技术难题,即是大粒径合成云母粉因其粒径较大,比表面积小,碾磨时间短,表面活性差,使得水解包膜很难进行,造成包膜时,产生大量的游离体 TiO_2 ,严重影响珠光颜料的品质,甚至不产生珠光效果。中国专利CN200410065315.0,以天然云母为基材,采用添加锌盐水解包膜制备大粒径天然云母珠光颜料,相同的方法并不适合大粒径合成云母珠光颜料的制备;中国专利CN200510020568.0及中国专利CN00820062.9都公开了合成云母珠光颜料的制备方法,未涉及大粒径合成云母珠光颜料的制备技术,同样并不能解决大粒径合成云母珠光颜料的制备技术难题。

[0003] JP7157687A(1995年06月20日)公开了闪烁珠光颜料的生方法,它包括首先在云母基片上包覆二氧化钛,然后在作为钴盐和铝盐的沉淀剂的尿素存在下在表面上形成钴-铝氧化物层。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有技术的不足而提供一种大粒径合成云母珠光颜料及其制备方法。

[0005] 根据本发明,提供了以下技术方案:

[0006] 1. 一种大粒径合成云母珠光颜料,其特征在于,其以 d_{50} (累计粒度分布百分数达到50%时所对应的粒径,也叫中位径或中值粒径) $=50\sim 600\mu\text{m}$ (优选 $100\sim 500\mu\text{m}$,进一步优选 $200\sim 400\mu\text{m}$)的大粒径合成云母粉为基材,在该基材的表面上具有高折射率的氧化物膜,该膜是在基材和作为沉积剂的可溶性三价铝盐的存在下以可水解生成高折射率氧化物的可溶性盐为水解前驱体进行水解包膜而在基材上形成的。

[0007] 2. 根据以上第1项所述的大粒径合成云母珠光颜料,其特征在于,在水解包膜中,三价铝盐的加入量为每公斤合成云母粉加入 $2\sim 6\text{g}$ (优选 $3\sim 5\text{g}$,进一步优选 $3.5\sim 4.5\text{g}$)按 Al^{3+} 计的可溶性三价铝盐。

[0008] 3. 根据以上第2项所述的大粒径合成云母珠光颜料,其特征在于,水解包膜的包覆率为 $5\sim 45\%$ 、优选 $6.5\sim 30\%$ 、进一步优选 $10\sim 25\%$ 。这里所述的包覆率是现有技术中常用的

术语,一般是指包覆层相对于被包覆的基材的重量而言的重量百分比。

[0009] 4. 根据以上第 1 项所述的大粒径合成云母珠光颜料,其特征在于,上述可溶性铝盐选自结晶三氯化铝、硝酸铝、硫酸铝等中的一种或两种以上。

[0010] 5. 根据以上第 1~4 项的任一项所述的大粒径合成云母珠光颜料,其特征在于,上述高折射率氧化物($n>1.8$)选自 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 中的一种或两种以上。

[0011] 6. 根据以上第 1~4 项的任一项所述的大粒径合成云母珠光颜料,其特征在于,上述可水解生成高折射率氧化物(折射指数 $n>1.8$)的可溶性盐选自: $TiCl_4$ 、 $TiOSO_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeSO_4$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 、 $ZrOCl_2$ 中的一种或两种以上。

[0012] 7. 根据以上第 1 项所述的大粒径合成云母珠光颜料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

[0013] (1)、将粒径为 $d_{50}=50\sim 600\ \mu m$ (优选 $100\sim 500\ \mu m$,进一步优选 $200\sim 400\ \mu m$) (马尔文激光粒度仪检测)的大粒径合成云母粉与水,优选电导率小于 $20\ \mu s/cm$ 的反渗透水或电导率小于 $50\ \mu s/cm$ 的去离子水,按固液比 $1:5\sim 11.5$ 搅拌配成浆料,在搅拌状态下,将浆料升温至 $70\sim 90^\circ C$;

[0014] (2)、按每公斤合成云母粉加入(例如一次性加入)按 Al^{3+} 计 $2\sim 6g$ (优选 $3\sim 5g$,进一步优选 $3.5\sim 4.5g$) 的可溶性三价铝盐,铝盐溶液的浓度为 $10\sim 30wt\%$,继续恒温搅拌 $10\sim 30min$;

[0015] (3)、用稀盐酸将 pH 值调至 $1.6\sim 3.5$,按每公斤合成云母粉每小时加料 $0.1\sim 0.8mol$ 计,将浓度为 $0.5\sim 4.0mol/L$ 可水解生成高折射率氧化物($n>1.8$)的可溶性盐溶液缓慢加入浆料中,同时用 $2mol/L$ 氢氧化钠或氨水保持 pH 恒定,在恒温、恒定 pH 值(即 $70\sim 90^\circ C$ 和 pH $1.6\sim 3.5$)下,加料至所需色相,停止加料,继续恒温搅拌 $10\sim 30min$;

[0016] (4)、将步骤(3)所得浆料过滤,用反渗透水洗涤至 $pH=5\sim 7$,在温度为 $100\sim 150^\circ C$ 干燥, $500\sim 900^\circ C$ (优选 $600\sim 860^\circ C$ 、进一步优选 $700\sim 800^\circ C$) 煅烧,得到大粒径($d_{50}=50\sim 600\ \mu m$)合成云母珠光颜料。

[0017] 8. 根据以上第 7 项所述的大粒径合成云母珠光颜料的制备方法,其特征在于,上述可溶性铝盐选自结晶三氯化铝、硝酸铝、硫酸铝等中的一种或两种以上;上述高折射率氧化物($n>1.8$)选自 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 中的一种或两种以上;上述可水解生成高折射率氧化物(折射指数 $n>1.8$)的可溶性盐选自: $TiCl_4$ 、 $TiOSO_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeSO_4$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 、 $ZrOCl_2$ 中的一种或两种以上。

[0018] 9. 根据以上第 7 项所述的大粒径合成云母珠光颜料的制备方法,其特征在于,可溶性盐的加料量一般是 $0.625mol\sim 5.625mol/$ 每公斤云母粉,煅烧后形成的涂层覆盖率约为 $5\sim 45\%$ 、优选 $6.5\sim 30\%$ 、进一步优选 $10\sim 25\%$ 。

[0019] 10. 根据以上第 1~6 项中任何一项所述的大粒径合成云母珠光颜料或由以上 7~9 中任何一项的方法所获得的大粒径合成云母珠光颜料用于化妆品、合成革、塑料、纺织服装、或油漆涂料中的用途。

[0020] 本申请中作为基材所使用的大粒径合成云母粉原料可以采用任何商购的产品。一般来说, d_{50} (累计粒度分布百分数达到 50% 时所对应的粒径,也叫中位径或中值粒径) $=50\sim 600\ \mu m$, 优选 $100\sim 500\ \mu m$, 进一步优选 $200\sim 400\ \mu m$ 。

[0021] 所得大粒径合成云母珠光颜料涂卡后,采用爱色丽 x-rite 的 CIE LCH 颜色模型检

测色相色度。

[0022] 这种大粒径合成云母珠光颜料具有超强的、星星般的闪烁感,具有极好的装饰效果,可广泛用于化妆品、合成革、塑料、纺织服装、油漆涂料等行业。

[0023] 本发明具有以下优点:

[0024] 1、利用铝盐的“多价金属阳离子效应”,改变了大粒径合成云母粉表面的电负性,加速了水解前驱体物质的沉降,解决了由于大粒径合成云母粉比表面积小、表面活性差而不能制备优质大粒径合成珠光颜料的技术难题;

[0025] 2、铝盐的 Al^{3+} 具有使二氧化钛晶型由锐钛型转换为金红石型的导晶作用,在使用钛盐作为水解包膜前驱体的珠光颜料制备中,金红石型二氧化钛具有更高的折射率,更好的耐候性,耐腐蚀,使得其珠光颜料亮度更好,更具有广泛的用途。

[0026] 3、经爱色丽(x-rite)测色仪检验,采用 CIE LCH 颜色模型评价,本发明所得大粒径珠光颜料具有更高的白度、色饱和度和更纯正的色调。

具体实施方式

[0027] 以下通过实施例来进一步说明本发明,其中所述原料份数除特殊说明外,均为重量份数或重量百分率。

[0028] 实施例 1

[0029] (1)称取 $d_{50}=50\ \mu\text{m}$ 的合成云母粉 100g,按固液 1:11.5 加入电导率为 $20\ \mu\text{s/cm}$ 的反渗透水 1150ml,边升温边搅拌至温度为 70°C ;

[0030] (2)在步骤(1)所得悬浮液中,按每公斤合成云母粉加入 2 克 Al^{3+} 计,即加入浓度 20wt% 的结晶氯化铝($AlCl_3 \cdot H_2O$)溶液 9 克, 70°C 恒温搅拌 10min;

[0031] (3)在温度 70°C 下,用稀盐酸调节 pH 值为 1.6,将浓度为 4mol/L 的四氯化钛以 0.8mol/kg 合成云母·h (即 20ml/h) 的加料速度均匀缓慢地加入步骤(2)悬浮液中,同时滴加浓度为 20wt% 的氢氧化钠溶液,以保持 pH 值的恒定在 1.6 左右。加料至银白珠光颜料标样色相时,停止加料(对于 100g 合成云母粉而言,这时加了 0.225mol 可溶性盐),继续恒温搅拌 10min;

[0032] (4)将步骤(3)所得浆料过滤,用反渗透水洗涤至 $\text{pH}=5\sim 7$,在温度为 $100\pm 5^\circ\text{C}$ 条件下干燥, 900°C 煅烧,得到一种大粒径($d_{50}=50\ \mu\text{m}$)的银白合成云母珠光颜料,形成的 TiO_2 涂层相对于合成云母粉的包覆率约为 15%。

[0033] 所得大粒径合成云母珠光颜料涂卡后,采用爱色丽 x-rite 的 CIE LCH 颜色模型检测色相色度。检测结果见表 1。

[0034] 实施例 2

[0035] (1)称取 $d_{50}=325\ \mu\text{m}$ 的合成云母粉 100g,按固液 1:8.25 加入电导率小于 $50\ \mu\text{s/cm}$ 的去离子水 825ml,边升温边搅拌至温度为 80°C ;

[0036] (2)在步骤(1)所得悬浮液中,按每公斤合成云母粉加入 4 克 Al^{3+} 计,即加入浓度 10wt% 的结晶氯化铝($AlCl_3 \cdot H_2O$)溶液 36 克, 80°C 恒温搅拌 20min;

[0037] (3)在温度 80°C 下,用稀盐酸调节 pH 值为 1.9,将浓度为 2.25mol/L 的四氯化钛以 0.45mol/kg 合成云母·h (即 20ml/h) 的加料速度均匀缓慢地加入步骤(2)悬浮液中,同时滴加浓度为 20% 的氢氧化钠溶液,以保持 pH 值的恒定在 1.9 左右。加料至银白珠光颜料标

样色相时(对于 100g 合成云母粉而言,这时加了 0.1mol 可溶性盐),停止加料,继续恒温搅拌 20min;

[0038] (4) 将步骤(3)所得浆料过滤,用反渗透水洗涤至 pH=5~7,在温度为 $125 \pm 5^\circ\text{C}$ 条件下干燥,700°C 煅烧,得到一种大粒径($d_{50}=325 \mu\text{m}$)的银白合成云母珠光颜料,形成的 TiO_2 涂层相对于合成云母粉的包覆率约为 7%。

[0039] 所得大粒径合成云母珠光颜料涂卡后,采用爱色丽 x-rite 的 CIE LCH 颜色模型检测色相色度。检测结果见表 1。

[0040] 实施例 3

[0041] (1)称取 $d_{50}=600 \mu\text{m}$ 的合成云母粉 100g,按固液 1:5 加入电导率为 $20 \mu\text{s/cm}$ 的反渗透水 500ml,边升温边搅拌至温度为 90°C ;

[0042] (2) 在步骤(1)所得悬浮液中,按每公斤合成云母粉加入 6 克 Al^{3+} 计,即加入浓度 30wt% 结晶氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液 18 克, 90°C 恒温搅拌 30min;

[0043] (3) 在温度 90°C 下,用稀盐酸调节 pH 值为 2.2,将浓度为 0.5mol/L 的四氯化钛以 0.1mol/kg 合成云母·h (即 20ml/h) 的加料速度均匀缓慢地加入步骤(2)悬浮液中,同时滴加浓度为 20% 的氢氧化钠溶液,以保持 pH 值的恒定在 2.2 左右。加料至银白珠光颜料标样色相时(对于 100g 合成云母粉而言,这时加了 0.0625mol 可溶性盐),停止加料,继续恒温搅拌 30min;

[0044] (4) 将步骤(3)所得浆料过滤,用反渗透水洗涤至 pH=5~7,在温度为 150°C 条件下干燥,500°C 煅烧,得到一种大粒径($d_{50}=600 \mu\text{m}$)的银白合成云母珠光颜料,形成的 TiO_2 涂层相对于合成云母粉的包覆率约为 4.55%。

[0045] 所得大粒径合成云母珠光颜料涂卡后,采用爱色丽 x-rite 的 CIE LCH 颜色模型检测色相色度。检测结果见表 1。

[0046] 实施例 4

[0047] (1)称取 $d_{50}=50 \mu\text{m}$ 的合成云母粉 100g,按固液 1:11.5 加入电导率小于 $50 \mu\text{s/cm}$ 的去离子水 1150ml,边升温边搅拌至温度为 70°C ;

[0048] (2) 在步骤(1)所得悬浮液中,按每公斤合成云母粉加入 2 克 Al^{3+} 计,即加入浓度 20wt% 的结晶氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液 9 克, 70°C 恒温搅拌 10min;

[0049] (3) 在温度 70°C 下,用稀盐酸调节 pH 值为 3.5,将浓度为 1mol/L 的三氯化铁以 0.8mol/kg 合成云母·h (即 20ml/h) 的加料速度均匀缓慢地加入步骤(2)悬浮液中,同时滴加浓度为 20% 的氢氧化钠溶液,以保持 pH 值的恒定在 3.5 左右。加料至古铜色珠光颜料标样色相时,停止加料(对于 100g 合成云母粉而言,这时加了 0.3mol 可溶性盐),继续恒温搅拌 10min;

[0050] (4) 将步骤(3)所得浆料过滤,用反渗透水洗涤至 pH=5~7,在温度为 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 条件下干燥,550°C 煅烧,得到一种大粒径($d_{50}=50 \mu\text{m}$)的古铜色合成云母珠光颜料,形成的 Fe_2O_3 涂层相对于合成云母粉的包覆率为 18%。

[0051] 所得大粒径合成云母珠光颜料涂卡后,采用爱色丽 x-rite 的 CIE LCH 颜色模型检测色相色度。检测结果见表 1。

[0052] 对比例 1: 不添加铝盐,其它与实施例 3 相同。

[0053] (1)称取 $d_{50}=600 \mu\text{m}$ 的合成云母粉 100g,按固液 1:5 加入电导率为 $20 \mu\text{s/cm}$ 的反

渗透水 500ml,边升温边搅拌至温度为 90℃ ;

[0054] (2) 在温度 90℃ 下,用稀盐酸调节 pH 值为 2.2,将浓度为 0.5mol/L 的四氯化钛以 0.1mol/kg 合成云母·h (即 20ml/h) 的加料速度均匀缓慢地加入步骤(2) 悬浮液中,同时滴加浓度为 20% 的氢氧化钠溶液,以保持 pH 值的恒定在 2.2 左右。加料至银白珠光颜料标样色相时,停止加料(对于 100g 合成云母粉而言,这时加了 0.0625mol 可溶性盐),继续恒温搅拌 30min ;

[0055] (3) 将步骤(2) 所得浆料过滤,用反渗透水洗涤至 pH=5~7,在温度为 150℃ 条件下干燥,500℃ 煅烧,得到一种大粒径($d_{50}=600\ \mu\text{m}$) 的银白合成云母珠光颜料,形成的 TiO_2 涂层相对于合成云母粉的包覆率为 4.5%。

[0056] 所得大粒径合成云母珠光颜料涂卡后,采用爱色丽 x-rite 的 CIE LCH 颜色模型检测色相色度。检测结果见表 1。

[0057] CIE LCH 颜色模型检测结果(x-rite) 表 1

[0058]

样号	L	C	H°	备注
实施例 1	107.51	19.21	245.10	黑底检测 角度: 15°
实施例 2	92.33	14.50	246.65	
实施例 3	88.05	15.84	246.66	
实施例 4	116	53.81	62.34	
对比例 1	80.27	12.89	248.35	

[0059] 从上表 1 实施例 3 和对比例 1 的比较可以看出,具有在作为沉积剂的可溶性三价铝盐的存在下形成高折射率氧化物膜的实施例 3 在色度值上明显优于不使用可溶性三价铝盐作为沉积剂的对比例 1。