



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112063198 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 30

(21) 申请号 202010945330.3

审查员 范海滨

(22) 申请日 2020.09.10

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112063198 A

(43) 申请公布日 2020.12.11

(73) 专利权人 中国科学院包头稀土研发中心

地址 014000 内蒙古自治区包头市稀土高新区黄河大街36号

(72) 发明人 解舒博 李本龙 王文村 池建义
高乐乐

(74) 专利代理机构 北京细软智谷知识产权代理有限公司 11471

代理人 王睿

(51) Int. Cl.

C09C 1/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种稀土红色颜料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种稀土红色颜料,其与市面上的镉红和铅红相比,不含有剧毒的镉和铅离子,对人体和环境无毒害和污染。与铁红相比,该颜料的红色值得到提升,且可以通过稀土离子的掺杂量来调节色度,可以得到从深红到亮红的一系列红色颜料。本发明还提供了上述稀土红色颜料的制备方法,通过使可溶性稀土盐、可溶性铁盐、可溶性铝盐和沉淀剂发生液相沉淀反应,再将沉淀物进行煅烧完成。上述工艺简单易行,反应条件可控,在大规模生产的过程中对设备的要求较低,容易实现工业化生产。

1. 一种稀土红色颜料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将可溶性稀土盐5~15份,可溶性铁盐30~45份和可溶性铝盐10~20份溶解在水中,搅拌条件下加入沉淀剂30~45份,搅拌反应后进行静置,得到悬浊液;

(2) 对所述悬浊液进行固液分离,固相经洗涤、干燥后得到沉淀物;

(3) 将所述沉淀物煅烧后得到所述稀土红色颜料;

所述稀土元素选自铈、钇、镧、镨中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的稀土红色颜料的制备方法,其特征在于,所述可溶性稀土盐选自上述稀土元素的氯化物、硝酸盐或硫酸盐。

3. 根据权利要求1所述的稀土红色颜料的制备方法,其特征在于,所述可溶性铁盐选自铁的氯化物、硝酸盐或硫酸盐。

4. 根据权利要求1所述的稀土红色颜料的制备方法,其特征在于,所述可溶性铝盐选自铝的氯化物、硝酸盐或硫酸盐。

5. 根据权利要求1所述的稀土红色颜料的制备方法,其特征在于,所述沉淀剂选自氢氧化钠、碳酸钠、氨水、碳酸氢钠、碳酸氢铵中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述搅拌反应的时间为10~30min,静置时间为1~3h。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,将所述悬浊液减压抽滤后,将得到的固相依次用去离子水、乙醇、去离子水洗涤,再进行真空干燥后研磨,得到所述沉淀物。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述煅烧温度为800~1300℃,煅烧时间为30~180min。

一种稀土红色颜料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及无机颜料技术领域,具体涉及一种稀土红色颜料,以及该稀土红色颜料的制备方法。

背景技术

[0002] 颜料按组成可分为有机颜料和无机颜料。有机颜料色彩鲜艳,但稳定性差,难以应用到要求持久使用等较为苛刻的环境中,因此限制了它的应用。无机颜料凭借优异的稳定性、耐酸碱及耐候性等优点而广泛应用于涂料、塑料和陶瓷中。无机颜料中较为难合成的颜料为红色系颜料,目前工业商用无机红色颜料为铅红、镉红和氧化铁红。然而铅红和镉红直接危害人类的健康,被法律禁止应用于人类日常生活接触的环境和装饰品中。氧化铁红虽然无毒,但色度不可调,颜色单一,难以满足使用的需求。

[0003] 现有技术中的红色颜料主要是氧化铁、铁酸盐、铬化合物、稀土硫化物、硒化物、过渡金属配合物等。与配合物相比,无机盐类具有更好的热力学稳定性,更经久耐用。一般来说,大多数无机红色颜料的合成,虽然合成工艺略有不同,但最终都要经过高温固相反应才能得到,一些非氧化物颜料如硫化物、硒化物等制备更需要在惰性气氛保护下才能获得。典型的大红色硒化镉、樱桃红硫化锑等,除了需要惰性气氛保护,还需要用到剧毒元素如镉、锑等。这些颜料长时间暴露在空气中不稳定,在温度较高、湿度较高的情况下变质加重,最终导致颜色丧失。因此需要提供一种环保无毒、耐酸、耐碱、耐温性和耐候性较好的红色颜料。

[0004] 鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0005] 本发明的第一目的在于提供一种稀土红色颜料。

[0006] 本发明的第二目的在于提供上述稀土红色颜料的制备方法。

[0007] 为实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0008] 本发明涉及一种稀土红色颜料,由包括按重量份数计的以下原料制备得到:可溶性稀土盐5~15份,可溶性铁盐30~45份,可溶性铝盐10~20份,沉淀剂30~45份。

[0009] 优选地,所述稀土元素选自铈、钇、镧、镨中的至少一种,所述可溶性稀土盐选自上述稀土元素的氯化物、硝酸盐或硫酸盐。

[0010] 优选地,所述可溶性铁盐选自铁的氯化物、硝酸盐或硫酸盐。

[0011] 优选地,所述可溶性铝盐选自铝的氯化物、硝酸盐或硫酸盐。

[0012] 优选地,所述沉淀剂选自氢氧化钠、碳酸钠、氨水、碳酸氢钠、碳酸氢铵中的一种或多种。

[0013] 本发明还涉及所述稀土红色颜料的制备方法,包括以下步骤:

[0014] (1) 将所述可溶性稀土盐,可溶性铁盐和可溶性铝盐溶解在水中,搅拌条件下加入沉淀剂,搅拌反应后进行静置,得到悬浊液;

- [0015] 优选地,所述搅拌反应的时间为10~30min,静置时间为1~3h。
- [0016] (2)对所述悬浊液进行固液分离,固相经洗涤、干燥后得到沉淀物;
- [0017] 优选地,将所述悬浊液减压抽滤后,将得到的固相依次用去离子水、乙醇、去离子水洗涤,再进行真空干燥后研磨,得到所述沉淀物。
- [0018] (3)将所述沉淀物煅烧后得到所述稀土红色颜料。
- [0019] 优选地,所述煅烧温度为800~1300℃,煅烧时间为30~180min。
- [0020] 本发明的有益效果:
- [0021] 本发明提供了一种稀土红色颜料,其与市面上的镉红和铅红相比,不含有剧毒的镉和铅离子,对人体和环境无毒害和污染。与铁红相比,该颜料的红度值得到提升,且可以通过稀土离子的掺杂量来调节色度,可以得到从深红到亮红的一系列红色颜料。
- [0022] 本发明还提供了上述稀土红色颜料的制备方法,通过使可溶性稀土盐、可溶性铁盐、可溶性铝盐和沉淀剂发生液相沉淀反应,再将沉淀物进行煅烧完成。上述工艺简单易行,反应条件可控,在大规模生产的过程中对设备的要求较低,容易实现工业化生产。

具体实施方式

[0023] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明的技术方案进行详细的描述。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所得到的所有其它实施方式,都属于本发明所保护的范围。

[0024] 本发明实施例涉及一种稀土红色颜料,由包括按重量份数计的以下原料制备得到:可溶性稀土盐5~15份,可溶性铁盐30~45份,可溶性铝盐10~20份,沉淀剂30~45份。该颜料以氧化铁红颜料为基础通过掺杂稀土元素得到,其颜色鲜艳、环保无毒,且耐酸性、耐碱性、耐候性和耐温性较好。

[0025] 在本发明的一个实施例中,可溶性稀土盐中的稀土元素选自铈、钇、镧、镨中的至少一种,可溶性稀土盐选自上述稀土元素的氯化物、硝酸盐或硫酸盐。研究发现,稀土元素本身具有独特的光学性质,通过掺杂过渡金属元素能够对氧化物的结构进行微调,使氧化物内部分子发生荷质转移,且过渡金属离子产生的晶体场跃迁(如d-d跃迁)可以改变氧化物的颜色。且过渡金属元素离子进入到氧化物基体的晶体结构中,不易流失,颜色稳定,相对于镉基等红色无机颜料对人类的健康危害较小。

[0026] 在本发明的一个实施例中,可溶性铁盐选自铁的氯化物、硝酸盐或硫酸盐。可溶性铝盐选自铝的氯化物、硝酸盐或硫酸盐。上述可溶性铁盐和可溶性铝盐在颜料中作为基底,在此基础上加入稀土元素可提升红度值。

[0027] 在本发明的一个实施例中,沉淀剂选自氢氧化钠、碳酸钠、氨水、碳酸氢钠、碳酸氢铵中的一种或多种。上述沉淀剂的作用为调节反应体系中的OH⁻浓度,从而控制氢氧化物沉淀速度和反应速度,保证从开始到结束反应速度稳定。

[0028] 本发明实施例还涉及上述稀土红色颜料的制备方法,包括以下步骤:

[0029] (1)将可溶性稀土盐,可溶性铁盐和可溶性铝盐溶解在水中,搅拌条件下加入沉淀剂,搅拌反应后进行静置,得到悬浊液;

[0030] 在本发明的一个实施例中,搅拌反应的时间为10~30min,静置时间为1~3h。为使

可溶性金属盐中的离子完全沉淀,这一步中应加入过量的沉淀剂。

[0031] (2) 对悬浊液进行固液分离,固相经洗涤、干燥后得到沉淀物;

[0032] 在本发明的一个实施例中,将悬浊液减压抽滤后,将得到的固相依次用去离子水、乙醇、去离子水洗涤,再进行真空干燥后研磨,得到沉淀物。

[0033] (3) 将沉淀物煅烧后得到稀土红色颜料。

[0034] 在本发明的一个实施例中,煅烧温度为800~1300℃,煅烧时间为30~180min。

[0035] 实施例1

[0036] 一种稀土离子掺杂的红色颜料,原料按重量份数计包括:硝酸铈5份,硝酸铁30份,硝酸铝10份,氢氧化钠30份。

[0037] 该稀土红色颜料通过液相法制备得到,具体包括如下步骤:

[0038] (1) 将硝酸铈、硝酸铁和硝酸铝溶解在水中,搅拌条件下加入氢氧化钠,搅拌反应15min后静置2h,得到悬浊液;

[0039] (2) 将悬浊液减压抽滤后,将得到的固相依次用去离子水、乙醇、去离子水洗涤,再进行真空干燥后研磨,得到沉淀物;

[0040] (3) 将沉淀物在800℃煅烧60min,得到所述稀土红色颜料。

[0041] 改变实施例2~4和对比例中的原料组分和煅烧条件,具体设置见表1。

[0042] 表1

实施例	可溶性稀土盐	可溶性铁盐	可溶性铝盐	沉淀剂	煅烧温度	煅烧时间
实施例 1	硝酸铈 5 份	硝酸铁 30 份	硝酸铝 10 份	氢氧化钠 30 份	800℃	60 min
实施例 2	硝酸镨 8 份	硝酸铁 35 份	硝酸铝 15 份	碳酸钠 45 份	900℃	90 min
实施例 3	氯化钇 10 份	硝酸铁 40 份	硝酸铝 15 份	碳酸氢钠 45 份	1000℃	120 min
实施例 4	氯化镧 15 份	硝酸铁 45 份	硝酸铝 20 份	碳酸氢铵 45 份	1100℃	180 min
对比例	-	硝酸铁 30 份	硝酸铝 10 份	氢氧化钠 30 份	800℃	60 min

[0043] 对上述实施例和对比例得到的稀土红色颜料进行性能测试。采用国际照明委员会 CIE-L*a*b*色度坐标值定量表示颜料的性能,其中L*为颜色的明度(L*=0代表黑色,L*=100代表白色)、a*为绿色(-)/红色(+)值、b*为蓝色(-)/黄色(+)值,a*和b*的数值范围为-100至+100。结果见表2。

[0045] 表2

实施例	色度			平均粒径
	L*	a*	b*	
实施例 1	40.21	31.20	20.11	1.7 μm
实施例 2	39.44	28.46	17.58	1.8 μm
实施例 3	38.26	26.13	17.22	1.8 μm
实施例 4	36.96	23.22	15.76	1.8 μm
对比例 1	35.83	22.59	16.79	1.8 μm

[0047] 从表2中可以看出,实施例1~4为使用本发明的液相法制备的稀土离子掺杂的红色颜料,其明度和红度优于对比例。实施例1与对比例提供的未掺杂稀土离子的铁铝红颜料相比,其红度值a*由22.59提升至31.20。

[0048] 在实施例1的基础上改变硝酸铈的加入量,其它反应物和制备过程不变。

[0049] 实施例1-1与1-4的硝酸铈的加入量和性能测试结果见表3。

[0050] 表3

实施例	硝酸铈加入量	色度			平均粒径
		L*	a*	b*	
实施例 1	5 份	40.21	31.20	20.11	1.8 μm
实施例 1-1	3 份	37.76	29.73	21.62	1.8 μm
实施例 1-2	10 份	38.08	28.42	19.19	1.8 μm
实施例 1-3	15 份	38.79	24.93	17.09	1.8 μm
实施例 1-4	18 份	38.57	23.43	15.46	1.8 μm

[0052] 从实施例1-1至实施例1-4能看出改变稀土离子掺杂量对色度的影响,随着硝酸铈掺杂量的增加,a*值呈现先增大后减小的态势,当硝酸铈的掺杂量为5份时,红色颜料的各项指标为最佳。并且通过调节稀土离子的掺杂量,可以得到从深红到亮红一系列的红色颜料。

[0053] 综上所述,本发明不使用有毒的重金属离子及其氧化物,通过稀土离子的掺杂制备了一种环保无毒红色颜料。其颜料的粒度较细,显色能力好,耐酸、耐碱、耐温性和耐候性较好,在涂料、塑料、建筑等行业具有广泛的应用前景。制备过程中使用液相法,工艺简单,操作简便易实行,条件易控制,对环境和操作人员没有任何危害,在大规模生产的过程中对设备的要求较低,容易实现工业化生产。

[0054] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以所述权利要求的保护范围为准。