



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103013186 A

(43) 申请公布日 2013.04.03

(21) 申请号 201210560136.9

(22) 申请日 2012.12.21

(71) 申请人 福建师范大学

地址 350010 福建省福州市闽侯县上街镇大学城福建师大科技处

(72) 发明人 钱庆荣 周为明 陈庆华 张华集
陈荣国 黄宝铨 肖荔人 刘欣萍
许兢 杨松伟

(74) 专利代理机构 福州君诚知识产权代理有限公司 35211

代理人 林瑾

(51) Int. Cl.

C09C 1/40 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种复合着色型珠光颜料及其制备

(57) 摘要

本发明公开了一种复合着色型珠光颜料,由氧化钛和过渡金属氧化物共同包覆云母基材而形成且具有层状氧化物外膜结构的复合物。该珠光颜料的制备方法为:调节由云母和水均匀混合而形成的悬浊液的pH值至1.5~4.5,得反应母液;往反应母液添加钛的化合物和过渡金属水溶性盐的混合溶液,均匀搅拌,得反应混合液;调节反应混合液的pH值至8~10,得产物浊液,固液分离,干燥所得固体物质;在600~1000℃下,充分焙烧已干燥固体物质,冷却,即得复合着色型珠光颜料。本发明所获得的复合着色型珠光颜料,因形成氧化钛和过渡金属氧化物共包覆的外膜涂层,获得色谱较齐全、色彩较艳丽的效果,具有相对较优良的光泽度,其适用范围较宽广。

1. 一种复合着色型珠光颜料的制备方法,其特征在于:
 - a. 按照云母:水为 1:10 ~ 12 质量配比,将云母投入水中,搅拌均匀,形成悬浊液,用盐酸调节悬浊液 pH 至 1.5 ~ 4.5,得反应母液;
 - b. 将含钛的化合物溶液和过渡金属水溶性盐溶液 1:0.5 ~ 2 体积的比例混合成混合溶液,并以 0.5 ~ 1.1mL/min 的速率滴加到于 70 ~ 90°C 水浴条件下的母液中,同时以 200 ~ 500 r/min 的速度保持不断地机械搅拌,以促进体系内各组份间的均匀反应,待混合溶液添加完成后,继续搅拌 20 ~ 40 min,得反应混合液;
 - c. 加入 NaOH 调节反应混合液的 pH 值至 8 ~ 10,随后继续均匀搅拌反应 20 ~ 40 min,得产物浊液;
 - d. 对产物浊液实施固液分离,并干燥所得固体物质;
 - e. 在 600 ~ 1000°C 下,充分焙烧固体物质,经冷却得复合着色型珠光颜料。
2. 根据权利要求 1 所述的所述的一种复合着色型珠光颜料的制备方法,其特征在于所述的过渡金属水溶性盐是指铈、钇、铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈或锰金属的过渡金属中单一过渡金属的水中可溶性盐,或者是上述两种或三种过渡金属的水中可溶性混合盐任意比例混合而成。
3. 根据权利要求 1 所述的所述的一种复合着色型珠光颜料的制备方法,其特征在于所述的含钛的化合物是指四氯化钛或硫酸氧钛,或者是四氯化钛和硫酸氧钛任意比例混合而成的混合物。
4. 根据权利要求 1 所述的所述的一种复合着色型珠光颜料的制备方法,其特征在于所述云母,是天然或人工合成的。
5. 根据权利要求 4 所述的所述的一种复合着色型珠光颜料的制备方法,其特征在于所述云母,优选片径为 10 ~ 60 μ m,径厚比为 45 以上的云母。
6. 根据权利要求 1 所述的所述的一种复合着色型珠光颜料的制备方法,其特征在于所述的含钛的化合物溶液浓度为 3.0 ~ 5.0mol/L,过渡金属水溶性盐溶液浓度为 0.012 ~ 0.828mol/L。
7. 根据权利要求 1 所述的所述的一种复合着色型珠光颜料的制备方法,其特征在于所述的盐酸,其浓度为 4.0 ~ 6.0mol/L。
8. 根据权利要求 1 所述的所述的一种复合着色型珠光颜料的制备方法,其特征在于所述的氢氧化钠,其浓度为 2.5 ~ 3.5mol/L。

一种复合着色型珠光颜料及其制备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种珠光颜料的制备方法,特别是涉及一种复合着色型珠光颜料的制备方法。

背景技术

[0002] 迄今,制备珠光颜料的方法颇多,大体可分为单层包覆法和复合包覆法。

[0003] 单层包覆法是以具有一定径厚比的天然或者人工合成云母薄片为基材,在其表面包覆一层金属氧化物涂层,从而制备珠光颜料。单层包覆所得珠光颜料具有与天然珍珠极其相似的平面夹心体结构,可展现出特定的珠光光泽和一定的颜色,但是色谱不够丰富。

[0004] 复合包覆法则可以获得色谱齐全、色彩艳丽,并且有一定遮盖力的珠光颜料,主要通过云母表面混合包覆两层或者两层以上的金属氧化物来实现。因为,当调控多层包覆层的几何厚度不同时,可产生不同的色谱和色度,从而得到更好的珠光光泽。所用的金属氧化物,可以是纯氧化物,也可以是两种或者多种氧化物的混合物。例如,单层包覆的黄色 CeO_2 /云母珠光颜料的光泽度比较低,中国专利 CN101693790A (一种复合型铈钛珠光颜料及其制备方法),通过在 CeO_2 涂层表面上再包覆一层包覆率为 1 ~ 20% TiO_2 的办法,获得表面光泽度较高的复合包覆 $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ /云母珠光颜料。

[0005] 采用多金属氧化物共混或掺杂是制备复合包覆珠光颜料近年来的热点,也是未来的发展趋势。例如,稀土掺杂可改善仿金锂云母基珠光颜料的品质: La^{3+} 、 Ce^{4+} 掺杂取代组分中不同化合物的 Ti^{4+} ,可使晶胞体积增大,导致颜料吸收光谱改变,呈色变化; Ce^{4+} 掺杂对仿金珠光颜料品质的改善效果最好,当其掺杂量的质量分数为 1.5% 时,氧化钛和氧化铁晶相均具有良好的结晶性能,从而使仿金颜料呈色更稳定,珠光光泽变强(董伟霞,包启福,顾幸勇,郑海明. 稀土掺杂对仿金锂云母基珠光颜料的性能影响[J]. 稀土, 2010, 31(1): 65-68)。

[0006] 尽管珠光颜料的制备技术至今已经有了长足的发展,但是,目前仍存在珠光颜料品质参差不齐、优良品种欠缺、技术亟待革新等问题。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种复合着色型珠光颜料的制备方法。

[0008] 为了实现上述目的,本发明所采取的技术方案是:

a. 按照云母:水为 1:10 ~ 12 质量配比,将云母投入水中,搅拌均匀,形成悬浊液,用盐酸调节悬浊液 pH 至 1.5 ~ 4.5,得反应母液;

b. 将含钛的化合物溶液和过渡金属水溶性盐溶液 1:0.5 ~ 2 体积的比例混合成混合溶液,并以 0.5 ~ 1.1 mL/min 的速率滴加到于 70 ~ 90°C 水浴条件下的母液中,同时以 200 ~ 500 r/min 的速度保持不断地机械搅拌,以促进体系内各组分间的均匀反应,待混合溶液添加完成后,继续搅拌 20 ~ 40 min,得反应混合液;

c. 加入 NaOH 调节反应混合液的 pH 值至 8 ~ 10,随后继续均匀搅拌反应 20 ~ 40 min,

得产物浊液；

d. 对产物浊液实施固液分离,并干燥所得固体物质；

e. 在 600 ~ 1000℃下,充分焙烧固体物质,经冷却得复合着色型珠光颜料。

[0009] 所述的过渡金属水溶性盐是指铈、钇、铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈或铈的过渡金属中单一过渡金属的水中可溶性盐,或者是上述两种或三种过渡金属的水中可溶性混合盐任意比例混合而成；

所述的含钛的化合物是指四氯化钛或硫酸氧钛,或者是四氯化钛和硫酸氧钛任意比例混合而成的混合物；

本发明所述的云母是天然或人工合成的,优选片径为 10 ~ 60μm,径厚比为 45 以上的云母,拥有此片径和厚度的合成氟金云母则更佳；

过渡金属的水溶性盐、钛的化合物溶液浓度可根据需要色泽的不同而调节添加量。本发明中含钛的化合物溶液浓度为 3.0 ~ 5.0mol/L,过渡金属水溶性盐溶液浓度为 0.012 ~ 0.828mol/L。

本发明中采用的盐酸,其浓度为 4.0 ~ 6.0mol/L;本发明中采用的氢氧化钠,其浓度为 2.5 ~ 3.5mol/L。

[0010] 本发明所获得的复合着色型珠光颜料,因形成氧化钛和过渡金属氧化物共包覆的外膜涂层,获得色谱较齐全、色彩较艳丽的效果,具有相对较优良的光泽度,其应用范围更为广泛。

具体实施方式

[0011] 实施例 1

a. 将 25g 云母投入 250mL 水中形成悬浊液,并用 6.0mol/L 的盐酸调节悬浊液 pH 至 1.5,搅拌均匀,得反应母液。

[0012] b. 将 4mol/L 的四氯化钛溶液 60mL 与 0.126mol/L 的硝酸铈溶液 60mL 混合成混合溶液,混合溶液以 0.5mL/min 加入至于 70 ~ 90℃水浴条件下的反应母液中,同时以 350r/min 不断进行搅拌,促进体系内各组份间的均匀反应,待加液完成后,继续搅拌 30 min,得反应混合液。

[0013] c. 加入 3.0mol/L 的氢氧化钠溶液调节反应混合液的 pH 值至 8,随后再均匀搅拌反应 30 min,得产物浊液。

[0014] d. 对产物浊液实施固液分离,并干燥所得固体物质。

[0015] e. 在 800℃下焙烧固体物质,经冷却得亮黄色复合着色型珠光颜料。

[0016] 所得复合着色型珠光颜料性能:明度值为 69.94,色调为 109.0,色彩饱和度位 16.54。

[0017] 实施例 2

a. 将 25g 云母投入 275mL 水中形成悬浊液,并用 5.0mol/L 的盐酸调节悬浊液 pH 至 3,搅拌均匀,得反应母液,

b. 将 4mol/L 的四氯化钛溶液、4mol/L 的硫酸氧钛溶液、0.252mol/L 的硝酸铈溶液和 0.044mol/L 的硝酸铈溶液,按照等量的体积比例混合成 120mL 混合溶液,混合溶液以 0.8mL/min 加入至于 85℃水浴条件下的反应母液中,同时以 200r/min 不断搅拌,促进体系

内各组分间的均匀反应,待加液完成后,继续反应 40 min,得反应混合液。

[0018] c. 加入 3.4mol/L 的氢氧化钠溶液调节反应混合液的 pH 值至 8,随后均匀搅拌反应 40 min,得产物浊液。

[0019] d. 对产物浊液实施固液分离,并干燥所得固体物质,

e. 在 600℃下,充分焙烧已干燥的固体物质,冷却,得亮黄色复合着色型珠光颜料,所得复合着色型珠光颜料性能:明度值为 69.14,色调为 110.3,色彩饱和度为 16.00。

[0020] 实施例 3

a. 将 25g 云母投入 300mL 水中形成悬浊液,并用 4.0mol/L 的盐酸调节悬浊液 pH 至 4.5,搅拌均匀,得反应母液。

[0021] b. 将 5mol/L 的四氯化钛溶液、0.252mol/L 的硝酸铈溶液、0.044mol/L 的硝酸钨溶液和 0.012mol/L 的硝酸铟溶液,按照 3:2:2:1 的体积比例混合成 120mL 混合溶液,混合溶液以 0.8mL/min 加入至于 90℃水浴条件下的反应母液中,同时以 450r/min 不断搅拌,促进体系内各组分间的均匀反应,待加液完成后,继续反应 25 min,得反应混合液。

[0022] c. 加入 3.3mol/L 的氢氧化钠溶液调节反应混合液的 pH 值至 9,随后均匀搅拌反应 30 min,得产物浊液。

[0023] d. 对产物浊液实施固液分离,并干燥所得固体物质,

e. 在 700℃下,充分焙烧已干燥的固体物质,冷却,得亮黄色复合着色型珠光颜料,所得复合着色型珠光颜料性能:明度值为 63.42,色调为 90.53,色彩饱和度为 17.44。

[0024] 实施例 4

a. 将 25g 云母投入 275mL 水中形成悬浊液,并用 4.5mol/L 的盐酸调节悬浊液 pH 至 1.5,搅拌均匀,得反应母液,

b. 将 4mol/L 的四氯化钛溶液、0.144mol/L 的硝酸铈溶液,按照 3:2 的体积比例混合成 120mL 混合溶液,混合溶液以 1.1mL/min 的速率加入至于 90℃下水浴条件下的反应母液中,500r/min 不断搅拌,促进体系内各组分间的均匀反应,待加液完成后,继续反应 20 min,得反应混合液。

[0025] c. 加入 3.1mol/L 的氢氧化钠调节反应混合液的 pH 值至 10,随后均匀搅拌反应 20 min,得产物浊液。

[0026] d. 对产物浊液实施固液分离,并干燥所得固体物质。

[0027] e. 在 1000℃下,充分焙烧已干燥的固体物质,冷却,得亮黄色复合着色型珠光颜料。

[0028] 所得复合着色型珠光颜料性能:明度值为 60.66,色调为 110.5,色彩饱和度为 15.43。

[0029] 实施例 6

a. 将 25g 云母投入 265mL 水中形成悬浊液,并用 6.0mol/L 的盐酸调节悬浊液 pH 至 1.5,搅拌均匀,得反应母液。

[0030] b. 将 3mol/L 的四氯化钛溶液、0.126mol/L 的硝酸铈溶液和 0.828mol/L 硝酸铜溶液,按照 8:3:1 的体积比例混合成 120mL 混合溶液,混合溶液以 1.1mL/min 的速率加入至于 80℃水浴条件下的反应母液中,350r/min 不断搅拌,促进体系内各组分间的均匀反应,待加液完成后,继续反应 30 min,得反应混合液。

[0031] c. 加入 2.7mol/L 的氢氧化钠溶液调节反应混合液的 pH 值至 8, 随后均匀搅拌反应 40 min, 得产物浊液。

[0032] d 对产物浊液实施固液分离, 并干燥所得固体物质。

[0033] e. 在 600°C 下, 充分焙烧已干燥的固体物质, 冷却, 得灰色复合着色型珠光颜料, 所得复合着色型珠光颜料性能: 明度值为 65.28, 色调为 153.8, 色彩饱和度为 6.91。