



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102603010 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210038254. 3

(22) 申请日 2012. 02. 21

(71) 申请人 升华集团德清华源颜料有限公司

地址 313220 浙江省湖州市德清县钟管镇山
水渡升华集团德清华源颜料有限公司

(72) 发明人 竺增林 冯阿荣 李金花 王华英
倪雅娟

(74) 专利代理机构 杭州丰禾专利事务有限公
司 33214

代理人 王从友

(51) Int. Cl.

C01G 49/06 (2006. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

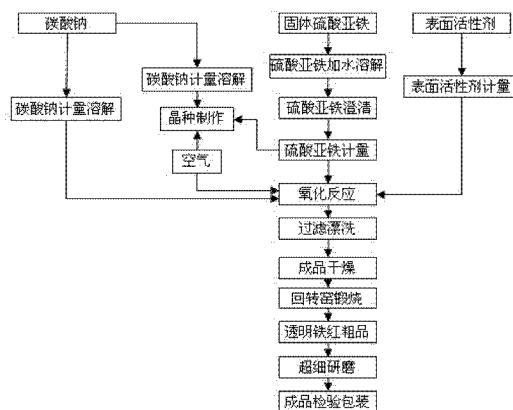
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

纳米透明氧化铁红颜料

(57) 摘要

本发明涉及一种纳米氧化铁红颜料。纳米透明氧化铁红颜料,该氧化铁红颜料由包括以下步骤的方法制备得到:1) 将硫酸亚铁除杂纯化精制;2) 透明氧化铁黄晶种的制备和氧化;3) 制备透明氧化铁红产品。本发明以硫酸亚铁为原料,碳酸钠为沉淀剂,先制成碳酸亚铁沉淀,后通空气并加入复合添加剂,将碳酸亚铁氧化成透明铁黄,通过煅烧温度为 300-500℃ 温度下,经过煅烧铁黄,制得透明铁红;本法制得的透明颜料粒子呈米粒状或近似纺锤形,具有很强的紫外线吸收能力,漆膜透明性好;由焙烧方法制透明铁红方法优点是原料易得,反应时间短,温度低,而且产量高,能耗低;由于生产成本低,工艺技术较易控制,且市场销售前景较好,该项目成熟可行。



1. 纳米透明氧化铁红颜料,其特征在于该氧化铁红颜料由包括以下步骤的方法制备得到:

- 1) 将硫酸亚铁除杂纯化精制
- 2) 透明氧化铁黄晶种的制备和氧化

①将精制后的硫酸亚铁溶液打入装有搅拌装置的氧化桶内,用稀硫酸调 pH 为 2.5~3.5,通入空气;

②加入碳酸钠溶液,控制反应体系 pH 值 4-6;

③关掉搅拌,进行空气氧化使 pH 值维持 3-4 左右,反应结束;

④在常温下将晶种加入水、硫酸亚铁溶液和适量的表面活性剂,进行稀释;

⑤通入空气,气流速度为 500~600 升/小时,开启搅拌,向上述体系中滴加碳酸钠溶液,使体系维持 pH 值 3-4,反应 7-8 小时;

⑥关掉搅拌,空气,放桶,压滤,漂洗,烘干;

3) 制备透明氧化铁红产品

①回转窑以 10-20 转/分钟的转速升温至 300-500℃;

②将透明氧化铁黄产品以进料 10-20 公斤/小时的速度进入回转窑内进行煅烧;

③煅烧后的产品进行超细、研磨,分散性控制在 10um 以下;

④最后进行拼混,使颜色一致,符合标准。

2. 根据权利要求 1 所述的纳米透明氧化铁红颜料,其特征在于步骤 1) 中硫酸亚铁采用钛白粉副产物硫酸亚铁。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的纳米透明氧化铁红颜料,其特征在于步骤 1) 中硫酸亚铁除杂纯化精制的步骤如下:

①将硫酸亚铁和水混合溶解;

②升温到 70-80℃,加入少量铁皮和 1%-5% 絮凝剂,保温 3-4 小时,pH 值 3-4,硫酸亚铁的浓度 30%~50%;

③将制作好的硫酸亚铁溶液打入澄清桶内,让其澄清,测得 pH 值 3-4。

4. 根据权利要求 3 所述的纳米透明氧化铁红颜料,其特征在于步骤 1) 中絮凝剂采用聚丙烯酰胺或聚乙烯醇。

5. 根据权利要求 1 所述的纳米透明氧化铁红颜料,其特征在于步骤 2) ④中表面活性剂采用酒石酸。

6. 根据权利要求 1 所述的纳米透明氧化铁红颜料,其特征在于步骤 2) ⑤中碳酸钠与硫酸亚铁的单量为 1.2~2:1。

7. 根据权利要求 6 所述的纳米透明氧化铁红颜料,其特征在于步骤 2) ⑤中碳酸钠与硫酸亚铁的单量为 1.5:1。

纳米透明氧化铁红颜料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米氧化铁红颜料。

背景技术

[0002] 氧化铁的基本化学表达式为 Fe_2O_3 , 其存在 α 型氧化铁等多种不同形态, 而不同形态的氧化铁呈现不同的颜色。氧化铁无毒、廉价, 是广泛用于建材、涂料、橡胶等各种领域中性能优良的重要基材。在氧化铁的颗粒度达到纳米级水平时, 由于比表面积、表面能等将随粒径的减小而明显增加, 将凸显小尺寸效应, 尤其是对可见光波多散射能力及表面遮盖力降低, 而呈现“透明”状态, 同时有许多潜在的物理和化学性质能得到充分发挥, 使透明氧化铁在更多的领域得到更为广泛的应用。

[0003] 中国发明专利申请(申请号: 02137552.6 申请日: 2002-10-21)公开了一种纳米氧化铁黄的制备方法。它以精制净化的绿矾(FeSO_4)为原料, 在一定温度和搅拌速度下, 将一定量的混合添加剂六偏磷酸钠和烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)加入到精制绿矾 FeSO_4 溶液中, 滴加 10% 的 Na_2CO_3 溶液至 pH 值 3.5-6.5, 并保持一定的反应温度 20-40℃, 然后以 0.12-0.18 m^3/h 的通氧流量下通入氧气进行反应, 制备纳米氧化铁黄品种; 然后再升温至 50-60℃, 再以 0.12-0.18 m^3/h 的流量通入氧气, 向含晶种的溶液中滴加 10% 的 Na_2CO_3 溶液, 维持体系 pH 值在 3.0-5.5 范围内, 反应 8 小时, 使晶种生长; 反应结束后, 将含纳米氧化铁黄浮液过滤、干燥、粉碎得到纳米氧化铁黄颗粒。

[0004] 中国发明专利申请(申请号: 201010578527.4 申请日: 2010-12-08)公开了一种纳米氧化铁黄或纳米氧化铁红的制备方法, 包括步骤: (a) 先向铁离子浓度为 0.05mol/L ~ 1.2mol/L 的亚铁盐溶液中加入阻聚剂, 再滴加沉淀剂, 直至 pH 值在 3.5 ~ 5.0, 形成反应体系; (b) 在反应体系中滴加氧化剂后, 继续反应 90 ~ 120 分钟, 得到产物; (c) 将步骤 (b) 得到的产物抽滤, 所得的滤饼经洗涤和干燥, 得到纳米氧化铁黄; (d) 将步骤 (c) 得到的纳米氧化铁黄灼烧, 冷却后得到纳米氧化铁红。该方法能有效地控制粒度, 使其产品粒度控制在 20 ~ 100 纳米之间, 并可经过后续处理而得到纳米氧化铁黄和纳米氧化铁红。

[0005] 中国发明专利申请(申请号: 200810122304.X 申请日: 2008-11-07)公开了一种纳米级氧化铁红的制备方法, 包括: 将碱性物质溶于水制成碱性溶液, 与晶型控制剂混合均匀, 取一定量上述混合溶液加至 30 ~ 50℃ 的硫酸铁溶液中, 至 pH 值 8 ~ 10, 再升温至 65 ~ 75℃ 反应, 生成胶体, 制备晶种, 调节 pH 值至 2 ~ 5, 加入一定量的硫酸亚铁溶液, 升温至 85 ~ 110℃, 老化反应 3 ~ 9 小时, 过滤后将滤饼用水漂洗, 干燥、粉碎即得透明氧化铁黄粉, 经 280 ~ 400℃ 煅烧、干燥、粉碎制得纳米级透明氧化铁红。

[0006] 中国发明专利申请(申请号: 200910156615.2 申请日: 2009-12-29)公开了一种纳米氧化铁红的制备方法, 是在亚铁盐溶液中加入适量的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 煮沸搅拌形成黄色沉淀, 静置后弃去上清液, 在不断搅拌下加入 3% H_2O_2 溶液并通入 O_2 , 维持合适温度及 pH 至反应完全氧化, 除去过量 H_2O_2 后趁热过滤。过滤后沉淀物经洗涤、干燥后与适量的碳酸氢铵混合, 混合物经灼烧、研磨后得到纳米级粉末状氧化铁红。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种纳米透明氧化铁红颜料,该氧化铁红颜料能有效的控制产品的粒度,使产品的粒度控制在 10-50 纳米之间。

[0008] 为了实现上述的目的,本发明采用了以下的技术方案:

纳米透明氧化铁红颜料,该氧化铁红颜料由包括以下步骤的方法制备得到:

1) 将硫酸亚铁除杂纯化精制

2) 透明氧化铁黄晶种的制备和氧化

①将精制后的硫酸亚铁溶液打入装有搅拌装置的氧化桶内,用稀硫酸调 pH 为 2.5~3.5,通入空气;

②加入碳酸钠溶液,控制反应体系 pH 值 4-6;

③关掉搅拌,进行空气氧化使 pH 值维持 3-4 左右,反应结束;

④在常温下将晶种加入水、硫酸亚铁溶液和适量的表面活性剂,进行稀释;

⑤通入空气,气流速度为 500~600 升/小时,开启搅拌,向上述体系中滴加碳酸钠溶液,使体系维持 pH 值 3-4,反应 7-8 小时,检测合格后;

⑥关掉搅拌,空气,放桶,压滤,漂洗,烘干,打粉,进行包装;

3) 制备透明氧化铁红产品

①回转窑以 10-20 转/分钟的转速升温至 300-500℃;

②将透明氧化铁黄产品以进料 10-20 公斤/小时的速度进入回转窑内进行煅烧;

③煅烧后的产品进行超细、研磨,分散性控制在 10um 以下;

④最后进行拼混,使颜色一致,符合标准。

[0009] 作为进一步改进,上述的步骤 1) 中硫酸亚铁采用钛白粉副产物硫酸亚铁。

[0010] 作为进一步改进,上述的步骤 1) 中硫酸亚铁除杂纯化精制的步骤如下:

①将硫酸亚铁和水混合溶解;

②升温到 70-80℃,加入少量铁皮和 1%-5% 絮凝剂,保温 3-4 小时,pH 值 3-4,硫酸亚铁的浓度 30%~50%;

③将制作好的硫酸亚铁溶液打入澄清桶内,让其澄清,测得 pH 值 3-4。

[0011] 作为进一步改进,上述的步骤 1) 中絮凝剂采用聚丙烯酰胺或聚乙烯醇。

[0012] 作为进一步改进,上述的步骤 2) ④中表面活性剂采用酒石酸。

[0013] 作为进一步改进,上述的步骤 2) ⑤中碳酸钠与硫酸亚铁的单量为 1.2~2:1。

[0014] 作为进一步改进,上述的步骤 2) ⑤中碳酸钠与硫酸亚铁的单量为 1.5:1。

[0015] 本发明以硫酸亚铁为原料,碳酸钠为沉淀剂,先制成碳酸亚铁沉淀,后通空气并加入复合添加剂,将碳酸亚铁氧化成透明铁黄,反应温度为常温;溶液 PH 值为 4-6;气流速度为 560 升/小时通气 7-8 小时。可以通过煅烧温度为 300-500℃温度下,经过煅烧铁黄,制得透明铁红;本法制得的透明颜料粒子呈米粒状或近似纺锤形,平均粒径为 0.02 微米,具有很强的紫外线吸收能力,漆膜透明性好;由焙烧方法制透明铁红方法优点是原料易得,反应时间短,温度低,而且产量高,能耗低;由于生产成本低,工艺技术较易控制,且市场销售前景较好,该项目成熟可行。

附图说明

[0016] 图 1 为本发明产品的制备工艺流程图。

具体实施例

[0017] 下面通过具体的实验对本发明作进一步的说明：

实施例 1

如图 1 所示,取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液 3 个立方,含量为 45%,溶液 pH3.8;用 20% 稀硫酸调 pH3.0 通入空气,加入聚乙烯醇 400# 135 公斤搅拌 10 分钟,加入 567 公斤 98% 碳酸钠(将碳酸钠配成 10% 的溶液)使溶液 pH 为 5.8,关掉搅拌继续空气氧化,使体系 pH 为 3.5,反应结束。在常温下将上述溶液加入 2 立方量的水、14 立方硫酸亚铁溶液、630 公斤表面活性剂酒石酸,进行稀释。开启搅拌,向上述体系中滴加 10% 左右的碳酸钠溶液,使体系维持 pH 值 3-4,反应 7-8 小时,检测颜色合格后。关掉搅拌,空气,反应结束,放桶,漂洗,烘干,打粉,进行包装。

[0018] 上述制得的氧化铁黄制备透明氧化铁红产品的方法如下：

- 1、回转窑以 10-20 转 / 分钟的转速升温至 300-500 度；
- 2、将透明氧化铁黄产品以进料 10-20 公斤 / 小时的速度进入回转窑内进行煅烧；
- 3、煅烧后的产品进行超细、研磨。分散性一般控制在 10um 以下；
- 4、最后进行拼混,使颜色一致,符合标准。

[0019] 实施例 2

如图 1 所示,取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液 3 个立方,含量为 38%,溶液 PH4.2 用 ;20% 稀硫酸调 PH3.0 通入空气,加入聚乙烯醇 114 公斤搅拌 10 分钟,加入 479 公斤 98% 碳酸钠(将碳酸钠配成 10% 的溶液)使溶液 pH 为 6.0,关掉搅拌继续空气氧化,使体系 PH 为 3.2,反应结束。在常温下将上述溶液加入 2 立方量的水、15 立方硫酸亚铁溶液、570 公斤表面活性剂酒石酸,进行稀释。开启搅拌,向上述体系中滴加 10% 左右的碳酸钠溶液,使体系维持 PH 值 3-4,反应 7-8 小时,检测颜色合格后。关掉搅拌,空气,反应结束,放桶,漂洗,烘干,打粉,进行包装。

[0020] 上述制得的氧化铁黄制备透明氧化铁红产品的方法如下：

- 1、回转窑以 10-20 转 / 分钟的转速升温至 300-500 度；
- 2、将透明氧化铁黄产品以进料 10-20 公斤 / 小时的速度进入回转窑内进行煅烧；
- 3、煅烧后的产品进行超细、研磨。分散性一般控制在 10um 以下；
- 4、最后进行拼混,使颜色一致,符合标准。

[0021] 对上述的实施例 1 或 2 所述的产品进行检测,主要技术指标如下：

Fe_2O_3 含量 % : $\geq 82.0\%$; 105℃挥发物 % : $\leq 3.0\%$;
水溶物, % : $\leq 0.5\%$; 吸油量 % : 35 ~ 40 ;
320 目筛余物 % : $\leq 0.1\%$; 着色强度 % : 98 ~ 105 ;
水悬浮液 pH 值 : 3.0 ~ 5.0 ; 颜色(与标样比) : 近似~微似 ;
紫外线吸收能力 : $\geq 95\%$ 。

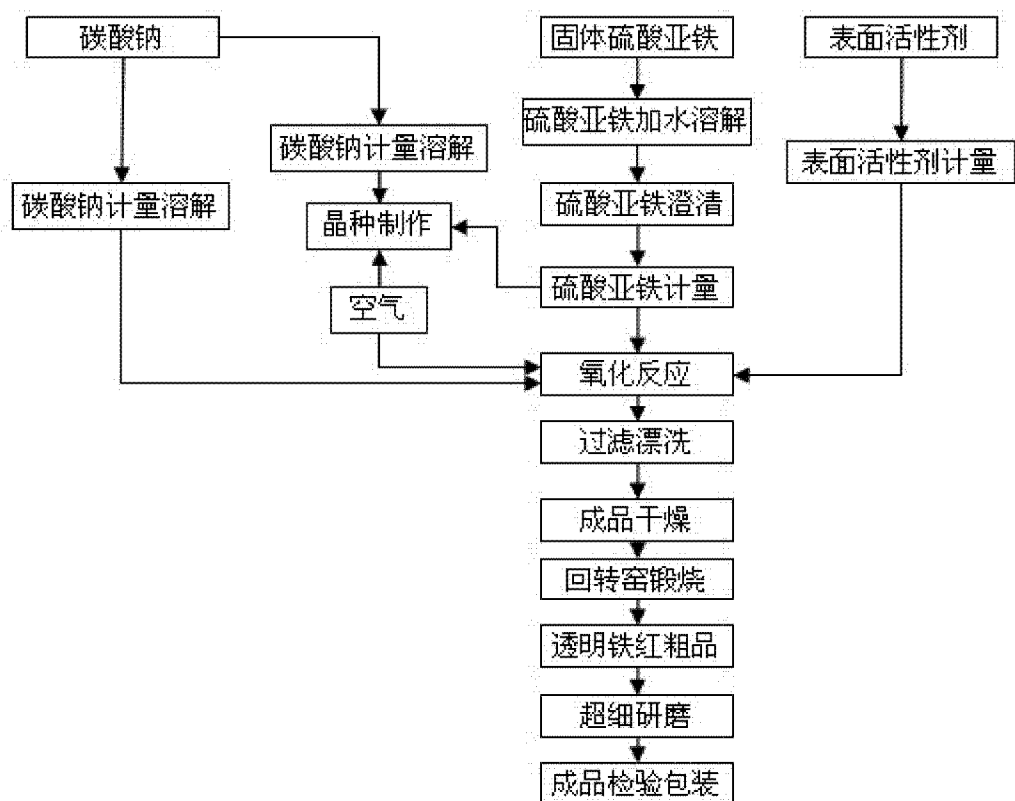


图 1