



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102127317 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 20

(21) 申请号 201110023162. 3

(22) 申请日 2011. 01. 20

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 张洪杰 李成宇 庞然 邓瑞平

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C09C 1/00 (2006. 01)

C09C 3/06 (2006. 01)

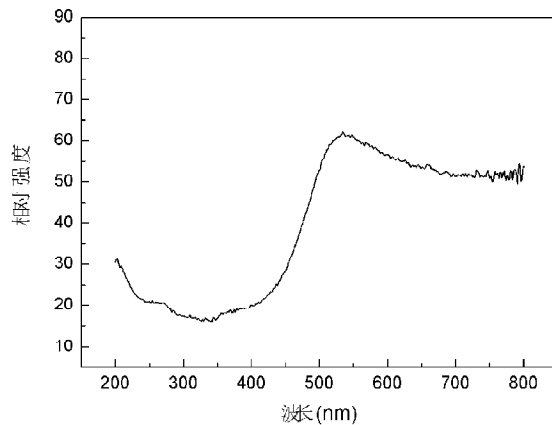
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

稀土着色剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明实施例公开了一种稀土着色剂及其制备方法,该方法包括:将铈源化合物、铝源化合物和硫源化合物在 1000 ~ 1500℃的密闭反应器中反应,得到稀土着色剂。本发明提供的稀土着色剂的化学式为 $Ce_xAlO_3 \cdot S_y$, 其中, X 为 0.6 ~ 1.4, Y 为 0.001 ~ 2。该稀土着色剂为掺杂 S 的 Ce_xAlO_3 , 其中, Ce_xAlO_3 为基质, S 为生色剂。本发明采用铈源化合物、铝源化合物和硫源化合物为反应原料,所述铈源化合物、铝源化合物反应生成白色 Ce_xAlO_3 , 同时通过加入硫磺或硫酸盐等硫源化合物,在高温密闭容器中与白色 Ce_xAlO_3 反应,使白色 Ce_xAlO_3 产生色心,从而制备得到绿色稀土着色剂。



1. 一种稀土着色剂的制备方法,其特征在于,包括:

将铈源化合物、铝源化合物与硫源化合物在 1000 ~ 1500℃的密闭反应器中反应,得到稀土着色剂;

所述铈源化合物为二氧化铈、草酸铈,碳酸铈或硫酸铈;所述铝源化合物为氧化铝,氢氧化铝或硫酸铝;所述硫源化合物为硫磺或硫酸盐。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,还包括:

将钛源化合物、镁源化合物和锌源化合物中一种或多种与所述铈源化合物、铝源化合物、硫源化合物混合,反应,所述钛源化合物为二氧化钛或钛盐,所述镁源化合物为氧化镁或镁盐,所述锌源化合物为氧化锌或锌盐。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述钛源化合物中的钛元素与所述铝源化合物中的铝元素的摩尔比为 1 : 100。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述镁源化合物中的镁元素与所述铝源化合物中的铝元素的摩尔比为 1 : 100。

5. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述锌源化合物中的锌元素与所述铝源化合物中的铝元素的摩尔比为 1 : 100。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述铈源化合物中的铈元素与所述铝源化合物中的铝元素的摩尔比为 0.6 ~ 1.4 : 1。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述铝源化合物中的铝元素与所述硫源化合物的硫元素的摩尔比为 1 : 0.001 ~ 2。

8. 一种稀土着色剂,其特征在于,其化学式为 $Ce_xAlO_3:S_y$,其中, X 为 0.6 ~ 1.4, Y 为 0.001 ~ 2。

9. 根据权利要求 8 所述的稀土着色剂,其特征在于, X 为 0.9 ~ 1.1。

10. 根据权利要求 8 所述的稀土着色剂,其特征在于, Y 为 0.05 ~ 0.5。

稀土着色剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及着色剂技术领域,更具体地说,涉及一种稀土着色剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 多年来,重金属基无机颜料一直是普遍使用的着色剂。但是,重金属基无机颜料对环境有很大的危害,同时危害人类的身体健康。

[0003] 为了避免重金属基无机颜料中的重金属对人类带来的危害,着色剂的生产者和使用者一直在努力研制新的着色剂。我国是稀土储量丰富,在稀土化合物中,铈类化合物具有产量大,价格低的特点,因此,以铈类化合物为原料制备稀土着色剂引起人们的广泛关注。

[0004] 目前,已经公开了多种以铈类化合物为原料制备稀土着色剂方法,例如,专利号为 2619819 的日本专利文献报道了一种稀土着色剂的制备方法,该方法将草酸铈、硫磺、碳酸钠的混合物在研钵中研磨混合均匀,将混合物放于管式炉中,通入含有体积比为 10% 氢气的氩气、氦气混合气体,在 1200℃ 反应 1 小时,得到稀土硫化物着色剂;公开号为 CN 1111509C 的中国专利文献提供了一种两段式制备稀土硫化物着色剂的方法,该方法将二氧化铈和添加剂碱金属碳酸盐或碱金属亚硫酸盐混匀后置于管式反应炉的高温区,将硫磺置于低温区,通入氩气驱赶反应系统的空气,切换成氢气;高温区继续升温至 1000℃~1600℃,并在此温度下恒温保持 75~150 分钟,使管式炉降温,停止通入氢气,封闭管式炉尾端出口,并使反应系统与充有氩气的储气袋连通,从而制备稀土硫化物着色剂;《硅酸盐通报》2005 年第二期 21~23 页报道了一种红色稀土着色剂及其制备方法,该红色稀土着色剂为 $Ce_{1-x}Pr_xO_2$;《稀土》于 2004 年第 25 卷 9~12 页报道了一种含 CeO_2 的紫色稀土着色剂及其制备方法。

[0005] 但是,现有技术中还没有以铈类化合物为原料制备绿色稀土着色剂方面的报道。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种稀土着色剂及其制备方法,该方法制备得到绿色稀土着色剂。

[0007] 本发明提供一种稀土着色剂的制备方法,包括:

[0008] 将铈源化合物、铝源化合物与硫源化合物在 1000~1500℃ 的密闭反应器中反应,得到稀土着色剂;

[0009] 所述铈源化合物为二氧化铈、草酸铈,碳酸铈或硫酸铈;所述铝源化合物为氧化铝,氢氧化铝或硫酸铝;所述硫源化合物为硫磺或硫酸盐。

[0010] 优选的,还包括:

[0011] 将钛源化合物、镁源化合物和锌源化合物中一种或多种与所述铈源化合物、铝源化合物、硫源化合物混合,反应,所述钛源化合物为二氧化钛或钛盐,所述镁源化合物为氧化镁或镁盐,所述锌源化合物为氧化锌或锌盐。

[0012] 优选的,所述钛源化合物中的钛元素与所述铝源化合物中的铝元素的摩尔比为

1 : 100。

[0013] 优选的,所述镁源化合物中的镁元素与所述铝源化合物中的铝元素的摩尔比为 1 : 100。

[0014] 优选的,所述锌源化合物中的锌元素与所述铝源化合物中的铝元素的摩尔比为 1 : 100。

[0015] 优选的,所述铈源化合物中的铈元素与所述铝源化合物中的铝元素的摩尔比为 0.6 ~ 1.4 : 1。

[0016] 优选的,所述铝源化合物中的铝元素与所述硫源化合物的硫元素的摩尔比为 1 : 0.001 ~ 2。

[0017] 本发明还提供一种稀土着色剂,其化学式为 $Ce_xAlO_3:S_y$,其中, x 为 0.6 ~ 1.4, y 为 0.001 ~ 2。

[0018] 优选的, x 为 0.9 ~ 1.1。

[0019] 优选的, y 为 0.05 ~ 0.5

[0020] 从上述的技术方案可以看出,本发明提供一种稀土着色剂及其制备方法,该方法包括:将铈源化合物、铝源化合物和硫源化合物在 1000 ~ 1500℃ 的密闭反应器中反应,得到稀土着色剂。本发明提供的稀土着色剂的化学式为 $Ce_xAlO_3:S_y$,其中, x 为 0.6 ~ 1.4, y 为 0.001 ~ 2。该稀土着色剂为掺杂 S 的 Ce_xAlO_3 ,其中, Ce_xAlO_3 为基质, S 为生色剂。本发明采用铈源化合物、铝源化合物和硫源化合物为反应原料,所述铈源化合物、铝源化合物反应生成白色 Ce_xAlO_3 ,同时通过加入硫磺或硫酸盐等硫源化合物,在高温密闭容器中与白色 Ce_xAlO_3 反应,使白色 Ce_xAlO_3 产生色心,从而制备得到绿色稀土着色剂。

附图说明

[0021] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0022] 图 1 为本发明实施例 1 制备的稀土着色剂的 X 射线衍射谱;

[0023] 图 2 为本发明实施例 1 制备的稀土着色剂的漫反射光谱。

具体实施方式

[0024] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,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作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0025] 本发明公开了一种稀土着色剂的制备方法,其特征在于,包括:

[0026] 将铈源化合物、铝源化合物和硫源化合物在 1000 ~ 1500℃ 的密闭反应器中反应,得到稀土着色剂;

[0027] 所述铈源化合物为二氧化铈、草酸铈,碳酸铈或硫酸铈;所述铝源化合物为氧化铝,氢氧化铝或硫酸铝;所述硫源化合物为硫磺或硫酸盐。

[0028] 本发明采用的铈源化合物可以为二氧化铈,也可以为在高温下可分解成二氧化铈的铈盐,包括但不限于草酸铈,碳酸铈或硫酸铈等。所述铝源化合物可以为氧化铝,也可以为在高温下可分解成氧化铝的铝盐,包括但不限于氢氧化铝和硫酸铝。本发明采用的硫酸盐优选为硫酸铵或硫酸铝。

[0029] 本发明中,所述铈源化合物中的铈元素与所述铝源化合物中的铝元素的摩尔比优选为 0.6 ~ 1.4 : 1,更优选为 0.8 ~ 1.3 : 1,最优选为 0.9 ~ 1.1 : 1。所述铝源化合物中的铝元素与所述硫源化合物的硫元素的摩尔比优选为 1 : 0.001 ~ 2,更优选为 1 : 0.05 ~ 0.5。

[0030] 本发明制备的稀土着色剂为掺杂 S 的 Ce_xAlO_3 ,其中, Ce_xAlO_3 为基质, S 为生色剂。本发明采用铈源化合物、铝源化合物和硫源化合物为反应原料,所述铈源化合物、铝源化合物反应生成白色 Ce_xAlO_3 ,同时通过加入硫磺或硫酸盐等硫源化合物,在高温密闭容器中与白色 Ce_xAlO_3 反应,使白色 Ce_xAlO_3 产生色心,从而制备得到绿色稀土着色剂。

[0031] 按照本发明,还优选包括:

[0032] 将钛源化合物、镁源化合物和锌源化合物中一种或多种与所述铈源化合物、铝源化合物和硫源化合物混合,反应,所述钛源化合物为二氧化钛或钛盐,所述镁源化合物为氧化镁或镁盐,所述锌源化合物为氧化锌或锌盐。

[0033] 所述钛源化合物、镁源化合物和锌源化合物具有辅助色心吸收,起到提高颜色鲜艳度的作用。所述钛源化合物中的钛元素与所述铝源化合物中的铝元素的摩尔比优选为 1 : 100。所述镁源化合物中的镁元素与所述铝源化合物中的铝元素的摩尔比优选为 1 : 100。所述锌源化合物中的锌元素与所述铝源化合物中的铝元素的摩尔比优选为 1 : 100。

[0034] 按照本发明,所述反应温度优选为 1200 ~ 1400 °C,更优选为 1250 ~ 1400 °C。所述反应时间优选为 1 ~ 5 小时,更优选为 2 ~ 5 小时,最优选为 3 ~ 4 小时。

[0035] 本发明提供的制备方法还优选包括:

[0036] 将稀土着色剂进行研磨、水洗、烘干。本发明对所述研磨的方式并无特别限制,同时可以采用本领域常用的水洗和烘干方式进行。

[0037] 本发明还提供一种稀土着色剂,其化学式为 $Ce_xAlO_3:S_y$,其中, X 为 0.6 ~ 1.4,优选为 0.8 ~ 1.3 : 1,最优选为 0.9 ~ 1.1, Y 为 0.001 ~ 2,优选为 0.05 ~ 0.5。

[0038] 本发明提供一种稀土着色剂及其制备方法,该方法包括:将铈源化合物、铝源化合物和硫源化合物在 1000 ~ 1500 °C 的密闭反应器中反应,得到稀土着色剂。本发明提供的稀土着色剂的化学式为 $Ce_xAlO_3:S_y$,其中, X 为 0.6 ~ 1.4, Y 为 0.001 ~ 2。该稀土着色剂为掺杂 S 的 Ce_xAlO_3 ,其中, Ce_xAlO_3 为基质, S 为生色剂。本发明采用铈源化合物、铝源化合物和硫源化合物为反应原料,所述铈源化合物、铝源化合物反应生成白色 Ce_xAlO_3 ,同时通过加入硫磺或硫酸盐等硫源化合物,在高温密闭容器中与白色 Ce_xAlO_3 反应,使白色 Ce_xAlO_3 产生色心,从而制备得到绿色稀土着色剂。

[0039] 为了进一步说明本发明的技术方案,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0040] 实施例 1

[0041] 将 1.1 摩尔二氧化铈、0.5 摩尔三氧化二铝和 2 摩尔硫磺混匀后,于 1300℃在密闭坩埚中反应 5 小时,得到反应产物;

[0042] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干,得到绿色稀土着色剂 $Ce_{1.1}AlO_3:S_2$ 。

[0043] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 78, a^* = -55, b^* = 10$),所述稀土着色剂的 X 射线衍射谱如图 1 所示,漫反射光谱如图 2 所示。

[0044] 图 1 所示 X 射线衍射谱与 JPCDS 标准卡片 81-1185 ($CeAlO_3$) 的图谱的相吻合,因此,本实施例制备的稀土着色剂的发主晶相为 $CeAlO_3$ 。如图 2 所示的漫反射光谱的反射峰在 510 纳米,因此,本实施例制备的稀土着色剂的颜色为绿色。

[0045] 实施例 2

[0046] 将 0.6 摩尔二氧化铈、0.5 摩尔三氧化二铝和 0.001 摩尔硫磺混匀后,于 1000℃在密闭坩埚中反应 3 小时,得到反应产物;

[0047] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干,得到绿色稀土着色剂 $Ce_{0.6}AlO_3:S_{0.001}$ 。

[0048] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 78, a^* = -55, b^* = 8$)。

[0049] 实施例 3

[0050] 将 0.9 摩尔草酸铈、0.5 摩尔硫酸铝、0.05 摩尔硫磺和 0.01 摩尔氧化镁混匀后,于 1500℃在密闭坩埚中反应 1 小时,得到反应产物;

[0051] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干,得到绿色稀土着色剂 $Ce_{0.9}AlO_3:S_{0.05}, Mg_{0.01}$ 。

[0052] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 75, a^* = -55, b^* = 5$)。

[0053] 实施例 4

[0054] 将 0.55 摩尔碳酸铈、0.5 摩尔三氧化二铝、0.5 摩尔硫磺和 0.01 摩尔二氧化钛混匀后,于 1350℃在密闭坩埚中反应 2 小时,得到反应产物;

[0055] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干,得到绿色稀土着色剂 $Ce_{1.1}AlO_3:S_{0.5}, Ti_{0.01}$ 。

[0056] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 75, a^* = -50, b^* = 4$)。

[0057] 实施例 5

[0058] 将 1 摩尔二氧化铈、0.5 摩尔三氧化二铝、0.1 摩尔硫磺和 0.01 摩尔氧化锌混匀后,于 1400℃在密闭坩埚中反应 3 小时,得到反应产物;

[0059] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干,得到绿色稀土着色剂 $CeAlO_3:S_{0.1}, Zn_{0.01}$ 。

[0060] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 78, a^* = -57, b^* = 11$)。

[0061] 从上述实施例可以看出,本发明制备得到绿色稀土着色剂。

[0062] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

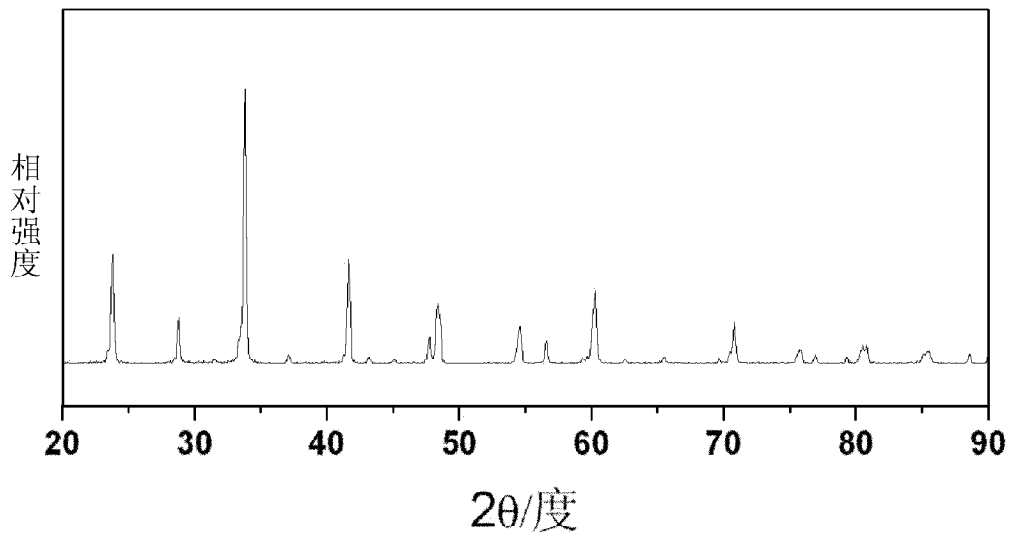


图 1

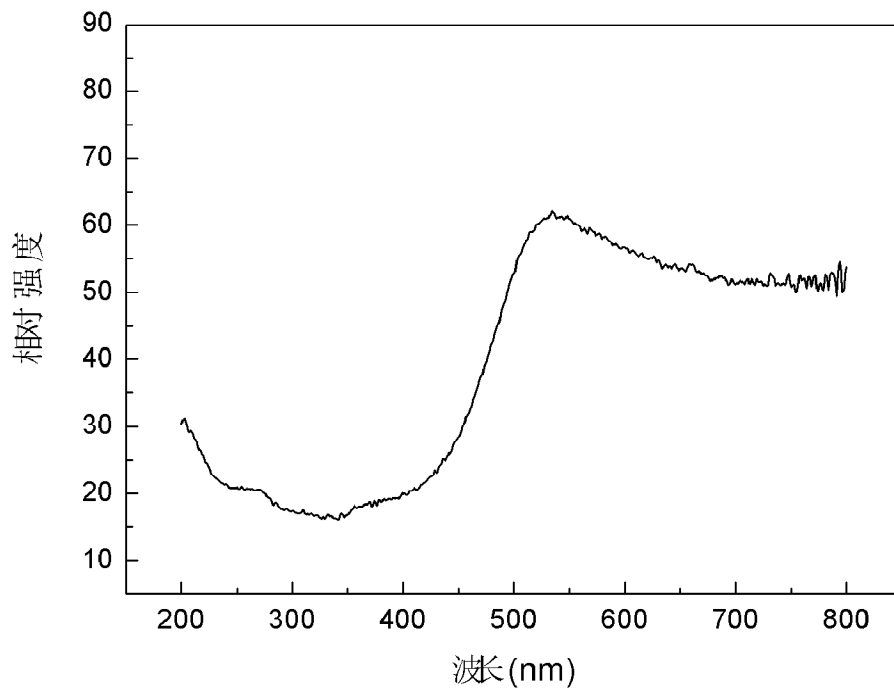


图 2