



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102120602 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 13

(21) 申请号 201110023164. 2

(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 庞然 邓瑞平 李成宇

(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.

C01F 17/00(2006. 01)

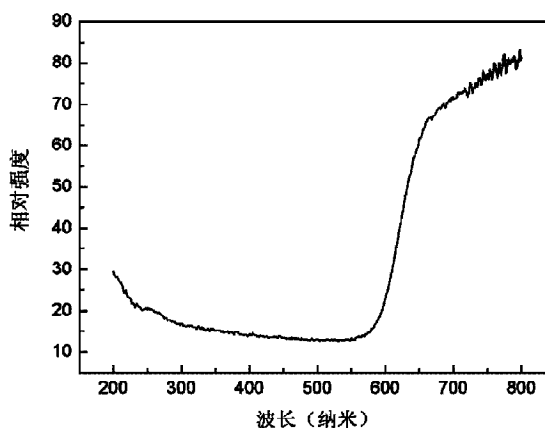
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

稀土着色剂的制备方法

(57) 摘要

本发明实施例公开了一种稀土着色剂的制备方法,包括:将稀土化合物、硫磺和固体碳在 1000 ~ 1500°C 的密闭反应器中反应,得到稀土着色剂,所述稀土化合物为碳酸稀土或氧化稀土。本发明采用硫磺和固体碳两种固体物质为硫化剂,硫磺和固体碳在高温下反应生成二硫化碳,然后二硫化碳在密闭体系中与碳酸稀土或氧化稀土反应生成稀土硫化物。因此,本发明无需使用氢气、硫化氢或二硫化碳等危险、有毒气体,制备得到稀土着色剂。本发明提供的制备方法具有生产安全、可靠的特点。同时,由于硫磺与固体碳之间的反应为固体与固体的反应,因此,本发明提供的制备方法易于工业化生产,产量大,成本低。



1. 一种稀土着色剂的制备方法,其特征在于,包括:
将稀土化合物、硫磺和固体碳在 1000 ~ 1500℃的密闭反应器中反应,得到稀土着色剂,所述稀土化合物为碳酸稀土或氧化稀土。
2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,还包括:
向所述密闭反应器中加入辅助硫化剂,所述辅助硫化剂与稀土化合物、硫磺和固体碳混合,反应,所述辅助硫化剂为碱金属碳酸盐或碱金属亚硫酸盐。
3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述辅助硫化剂中的碱金属离子与所述稀土化合物中稀土离子的摩尔比为 0.03 ~ 0.6 : 1。
4. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述碱金属碳酸盐为无水碳酸钠,所述碱金属亚硫酸盐为无水亚硫酸钠。
5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述硫磺与所述稀土化合物中稀土离子的摩尔比为 1.5 ~ 4 : 1。
6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述固体碳与所述稀土化合物中稀土离子的摩尔比为 3 ~ 50 : 1。
7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述碳酸稀土为碳酸铈、碳酸镧或碳酸镨。
8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述氧化稀土为二氧化铈、三氧化二镧或三氧化二镨。
9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述反应温度为 1200 ~ 1400℃。
10. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述反应时间为 1 ~ 5 小时。

稀土着色剂的制备方法

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的制备方法。

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。1996年第4期的《RIC News》发布了法国罗纳普朗克公司研制的红色和桔色稀土硫化物着色剂,其可以替代重金属基无机颜料对塑料进行着色,该稀土硫化物着色剂具有良好的热稳定性、耐光性、不透明性、遮盖力和弥散性,引起了人们极大兴趣。

[0004] 目前,已经公开了多种稀土硫化物着色剂的制备方法,例如,专利号为 0680930A 的欧洲专利文献报道了一种制备稀土硫化物的方法,该方法使用硫化氢或二硫化碳为硫化剂,以稀土碳酸盐或碳酸氢盐与至少一种碱金属元素化合物为原料,在 500℃~800℃反应 0.25~2 小时。专利号为 8-259229 的日本专利文献报导了一种稀土硫化物着色剂的制备方法,以稀土卤化物为原料,在碱金属卤化物或铝的卤化物作为添加剂,在硫化氢存在下加热制备得到稀土硫化物,通入的气体为含体积比 10% 的氢气与氩气的混合气体。专利号为 2619819 的日本专利文献报道了一种着色剂的制备方法,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% 氢气的氢气、氩气混合气体,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,该方法将原料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。

[0005] 但是,上述报道的稀土硫化物着色剂的制备方法中均使用了氢气、硫化氢或二硫化碳等危险、有毒气体,因此,不利于安全生产。

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的制备方法,该方法无需使用氢气、硫化氢或二硫化碳等危险、有毒气体,制备得到稀土着色剂。

[0007] 本发明提供一种稀土着色剂的制备方法,包括:

[0008] 将稀土化合物、硫磺和固体碳在 1000~1500℃ 的密闭反应器中反应,得到稀土着色剂,所述稀土化合物为碳酸稀土或氧化稀土。

[0009] 优选的,还包括:

[0010] 向所述密闭反应器中加入辅助硫化剂,所述辅助硫化剂与稀土化合物、硫磺和固

体碳混合,反应,所述辅助硫化剂为碱金属碳酸盐或碱金属亚硫酸盐。

[0011] 优选的,所述辅助硫化剂中的碱金属离子与所述稀土化合物中稀土离子的摩尔比为 0.03 ~ 0.6 : 1。

[0012] 优选的,所述碱金属碳酸盐为无水碳酸钠,所述碱金属亚硫酸盐为无水亚硫酸钠。

[0013] 优选的,所述硫磺与所述稀土化合物中稀土离子的摩尔比为 1.5 ~ 4 : 1。

[0014] 优选的,所述固体碳与所述稀土化合物中稀土离子的摩尔比为 3 ~ 50 : 1。

[0015] 优选的,所述碳酸稀土为碳酸铈、碳酸镧或碳酸镨。

[0016] 优选的,所述氧化稀土为二氧化铈、三氧化二镧或三氧化二镨。

[0017] 优选的,所述反应温度为 1200 ~ 1400℃。

[0018] 优选的,所述反应时间为 1 ~ 5 小时。

[0019] 从上述的技术方案可以看出,本发明提供一种稀土着色剂的制备方法,包括:将稀土化合物、硫磺和固体碳在 1000 ~ 1500℃ 的密闭反应器中反应,得到稀土着色剂,所述稀土化合物为碳酸稀土或氧化稀土。本发明采用硫磺和固体碳两种固体物质为硫化剂,硫磺和固体碳在高温下反应生成二硫化碳,然后二硫化碳在密闭体系中与碳酸稀土或氧化稀土反应生成稀土硫化物。因此,本发明无需使用氢气、硫化氢或二硫化碳等危险、有毒气体,制备得到稀土着色剂。本发明提供的制备方法具有生产安全、可靠的特点。同时,由于硫磺与固体碳之间的反应为固体与固体的反应,因此,本发明提供的制备方法易于工业化生产,产量大,成本低。

附图说明

[0020] 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。

[0021] 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;

[0022] 图 2 为本发明实施例 1 制备的稀土着色剂的漫反射光谱;

[0023] 图 3 为本发明实施例 5 制备的稀土着色剂的 X 射线衍射谱;

[0024] 图 4 为本发明实施例 5 制备的稀土着色剂的漫反射光谱;

[0025] 图 5 为本发明实施例 9 制备的稀土着色剂的 X 射线衍射谱;

[0026] 图 6 为本发明实施例 9 制备的稀土着色剂的漫反射光谱。

具体实施方式

[0027] 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。

[0028] 本发明公开了一种稀土着色剂的制备方法,包括:

[0029] 将稀土化合物、硫磺和固体碳在 1000 ~ 1500℃ 的密闭反应器中反应,得到稀土着色剂,所述稀土化合物为碳酸稀土或氧化稀土。

[0030] 本发明中,所述碳酸稀土优选为碳酸铈、碳酸镧或碳酸镨,所述氧化稀土优选为二氧化铈、三氧化二镧或三氧化二镨。

[0031] 本发明以硫磺、固体碳为硫化剂,所述硫磺和固体碳在高温下反应生成二硫化碳,其化学反应式如下:

[0032] $C+S \rightarrow CS_2$ (二硫化碳)

[0033] 所述硫磺和固体碳生成的二硫化碳与所述碳酸稀土或氧化稀土反应生成稀土硫化物。本发明采用的固体碳优选为石墨。

[0034] 按照本发明,还优选包括:

[0035] 向所述密闭反应器中加入辅助硫化剂,所述辅助硫化剂与稀土化合物、硫磺和固体碳混合,反应,所述辅助硫化剂为碱金属碳酸盐或碱金属亚硫酸盐。本发明中所述辅助硫化剂中的碱金属离子与所述稀土化合物中稀土离子的摩尔比优选为 0.03 ~ 0.6 : 1,更优选为 0.05 ~ 0.5 : 1,最优选为 0.1 ~ 0.5 : 1。本发明采用碱金属碳酸盐或碱金属亚硫酸盐为辅助硫化剂,起到辅助硫化的作用,所述碱金属碳酸盐优选为无水碳酸钠,所述碱金属亚硫酸盐优选为无水亚硫酸钠,以碱金属碳酸盐为无水碳酸钠为例,原理为:

[0036] Na_2CO_3 (碳酸钠) + S (固体硫磺) \rightarrow Na_2S (硫化钠),硫化钠为辅助硫化剂。

[0037] 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。所述硫磺与所述稀土化合物中稀土离子的摩尔比优选为 1.5 ~ 4 : 1,更优选为 2 ~ 4 : 1,最优选为 2 ~ 3 : 1。所述固体碳与所述稀土化合物中稀土离子的摩尔比优选为 3 ~ 50 : 1,更优选为 5 ~ 50 : 1,最优选为 10 ~ 40 : 1。

[0038] 按照本发明,还优选包括:

[0039] 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。

[0040] 本发明提供一种稀土着色剂的制备方法,包括:将稀土化合物、硫磺和固体碳在 1000 ~ 1500°C 的密闭反应器中反应,得到稀土着色剂,所述稀土化合物为碳酸稀土或氧化稀土。本发明采用硫磺和固体碳两种固体物质为硫化剂,硫磺和固体碳在高温下反应生成二硫化碳,然后二硫化碳在密闭体系中与碳酸稀土或氧化稀土反应生成稀土硫化物。因此,本发明无需使用氢气、硫化氢或二硫化碳等危险、有毒气体,制备得到稀土着色剂,本发明提供的制备方法具有生产安全、可靠的特点。同时,由于硫磺与固体碳之间的反应为固体与固体的反应,因此,本发明提供的制备方法易于工业化生产,产量大,成本低。

[0041] 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。

[0042] 实施例 1

[0043] 将 0.375 摩尔升华硫,0.25 摩尔二氧化铈,0.00375 摩尔无水碳酸钠,12.5 摩尔石墨于 1000°C 在密闭坩埚中反应 5 小时,得到反应产物;

[0044] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干,得到红色稀土着色剂 Ce_2S_3 。

[0045] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 38$, $a^* = 55$, $b^* = 40$),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。

[0046] 实施例 2

[0047] 将 1 摩尔升华硫, 0.25 摩尔二氧化铈, 0.075 摩尔无水碳酸钠, 0.75 摩尔石墨, 于 1200°C 在密闭坩埚中反应 1 小时, 得到反应产物;

[0048] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干, 得到红色稀土着色剂 Ce_2S_3 。

[0049] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 38, a^* = 55, b^* = 40$)。

[0050] 实施例 3

[0051] 将 0.5 摩尔升华硫, 0.25 摩尔二氧化铈, 0.02 摩尔无水碳酸钠, 8 摩尔石墨, 于 1400°C 在密闭坩埚中反应 2.5 小时, 得到反应产物;

[0052] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干, 得到红色稀土着色剂 Ce_2S_3 。

[0053] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 38, a^* = 55, b^* = 40$)。

[0054] 实施例 4

[0055] 将 1 摩尔升华硫, 0.125 摩尔碳酸铈, 0.03 摩尔无水碳酸钠, 6 摩尔石墨于 1250°C 在密闭坩埚中反应 2 小时, 得到反应产物;

[0056] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干, 得到红色稀土着色剂 Ce_2S_3 。

[0057] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 38, a^* = 55, b^* = 40$)。

[0058] 实施例 5

[0059] 将 0.375 摩尔升华硫, 0.125 摩尔三氧化二镧, 0.00375 摩尔无水碳酸钠, 12.5 摩尔石墨, 于 1000°C 在密闭坩埚中反应 5 小时, 得到反应产物;

[0060] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干, 得到黄色稀土着色剂 La_2S_3 。

[0061] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 78, a^* = -3, b^* = 45$), 所述稀土着色剂的 X 射线衍射谱如图 3 所示, 漫反射光谱如图 4 所示。

[0062] 实施例 6

[0063] 将 1 摩尔升华硫, 0.125 摩尔三氧化二镧, 0.075 摩尔无水碳酸钠, 0.75 摩尔石墨, 于 1400°C 在密闭坩埚中反应 2 小时, 得到反应产物;

[0064] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干, 得到黄色稀土着色剂 La_2S_3 。

[0065] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 78, a^* = -3, b^* = 45$)。

[0066] 实施例 7:

[0067] 将 0.8 摩尔升华硫, 0.125 摩尔三氧化二镧, 0.05 摩尔无水碳酸钠, 6 摩尔石墨, 于 1200°C 在密闭坩埚中反应 1 小时, 得到反应产物;

[0068] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干, 得到黄色稀土着色剂 La_2S_3 。

[0069] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 78, a^* = -3, b^* = 45$)。

[0070] 实施例 8:

[0071] 将 1 摩尔升华硫, 0.125 摩尔碳酸镧, 0.04 摩尔无水碳酸钠, 8 摩尔石墨, 于 1250°C 在密闭坩埚中反应 2 小时, 得到反应产物;

[0072] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干, 得到黄色稀土着色剂 La_2S_3 。

[0073] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 78, a^* = -3, b^* = 45$)。

[0074] 实施例 9

[0075] 将 0.375 摩尔升华硫, 0.125 摩尔三氧化二镨, 0.00375 摩尔无水碳酸钠, 12.5 摩尔石墨, 于 1000°C 在密闭坩埚中反应 5 小时, 得到反应产物;

[0076] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干,得到绿色稀土着色剂 Pr_2S_3 。

[0077] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 75, a^* = -28, b^* = 4$),所述稀土着色剂的 X 射线衍射谱如图 5 所示,漫反射光谱如图 6 所示。

[0078] 实施例 10

[0079] 将 1 摩尔升华硫,0.125 摩尔三氧化二镨,0.075 摩尔无水碳酸钠,0.75 摩尔石墨,于 1400°C 在密闭坩埚中反应 2 小时,得到反应产物;

[0080] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干,得到绿色稀土着色剂 Pr_2S_3 。

[0081] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 75, a^* = -28, b^* = 4$)。

[0082] 实施例 11

[0083] 将 0.8 摩尔升华硫,0.125 摩尔三氧化二镨,0.065 摩尔无水碳酸钠,5 摩尔石墨,于 1200°C 在密闭坩埚中反应 1 小时,得到反应产物;

[0084] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干,得到绿色稀土着色剂 Pr_2S_3 。

[0085] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 75, a^* = -28, b^* = 4$)。

[0086] 实施例 12:

[0087] 将 1 摩尔升华硫,0.125 摩尔碳酸镨,0.05 摩尔无水碳酸钠,10 摩尔石墨,于 1250°C 在密闭坩埚中反应 2 小时,得到反应产物;

[0088] 将所述反应产物研磨、水洗、烘干,得到绿色稀土着色剂 Pr_2S_3 。

[0089] 本实施例制备的稀土着色剂的色度坐标为 ($L^* = 75, a^* = -28, b^* = 4$)。

[0090] 从上述实施例可以看出,本发明无需使用氢气、硫化氢或二硫化碳等危险、有毒气体,制备得到稀土着色剂,本发明提供的制备方法具有生产安全、可靠的特点。

[0091] 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。

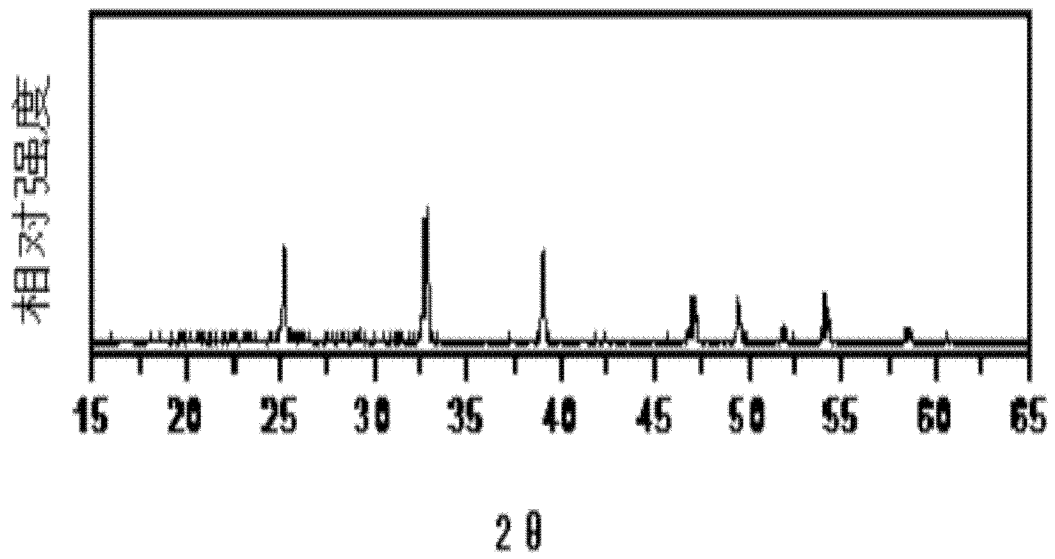


图 1

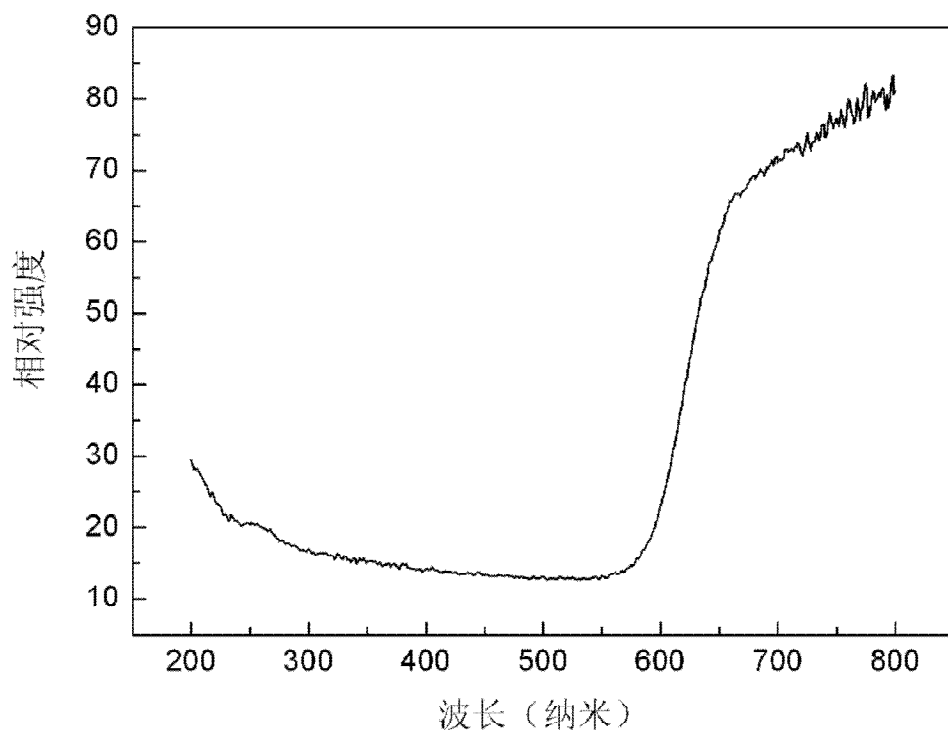


图 2

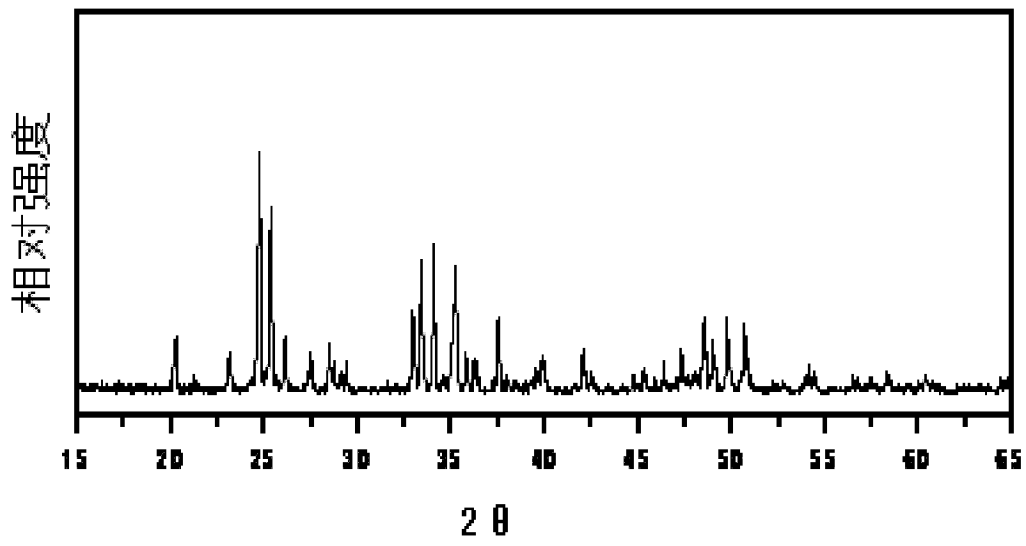


图 3

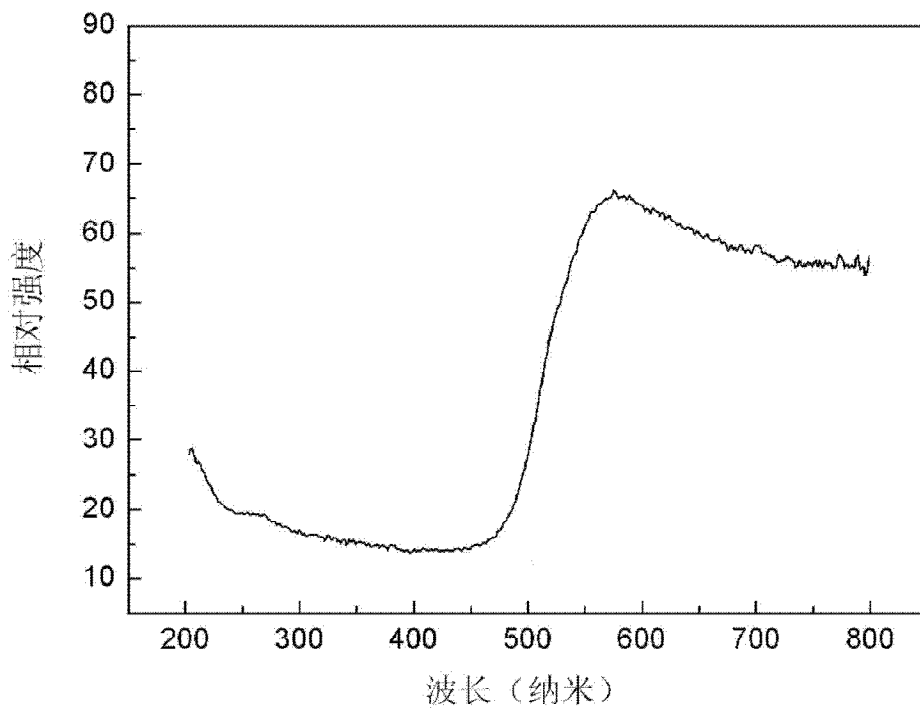


图 4

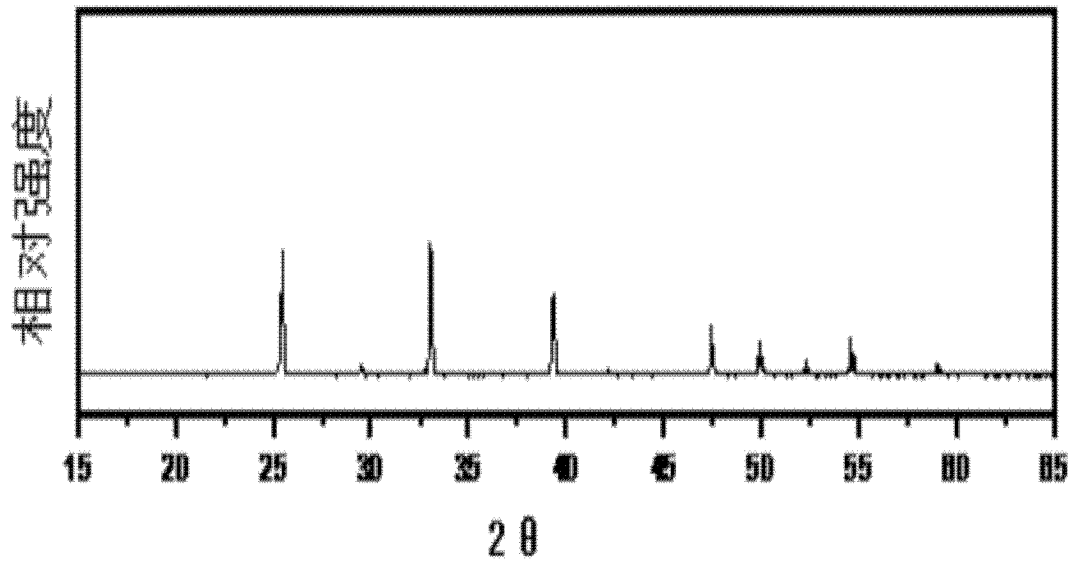


图 5

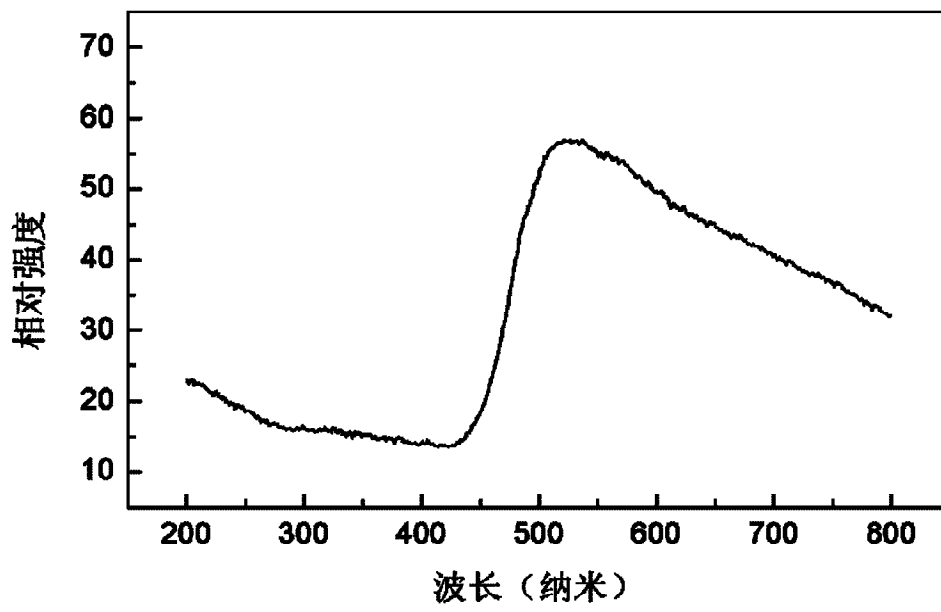


图 6