



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104334648 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 29

(21) 申请号 201380028798. 4

(22) 申请日 2013. 05. 31

(30) 优先权数据

2012-125692 2012. 06. 01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/065188 2013. 05. 31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/180267 JA 2013. 12. 05

(73) 专利权人 笠井工业株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 小林雄一

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司
11372

代理人 吴大建 刘华联

(56) 对比文件

WO 2011103399 A1, 2011. 08. 25,

US 6174360 B1, 2001. 01. 16,

JP 2000072990 A, 2000. 03. 07,

JP 2009263547 A, 2009. 11. 12,

JP 2008044805 A, 2008. 02. 28,

US 3561989 A, 1971. 02. 09,

US 6235106 B1, 2001. 05. 22,

US 3528839 A, 1970. 09. 15,

邱海波等. Cr₂O₃ 在 α -Fe₂O₃ 中固溶量的测定. 《中国陶瓷》. 2003, 第 39 卷 (第 02 期),

A. Escardino et al.. Kinetic study of black (Fe,Cr)₂O₃ pigment synthesis reaction: influence of composition and particle size. 《British Ceramic Transactions》. 2003, 第 102 卷 (第 6 期),

审查员 秦圆圆

(51) Int. Cl.

C09C 1/00(2006. 01)

C01G 49/00(2006. 01)

C09C 1/24(2006. 01)

C09D 5/32(2006. 01)

C09D 7/12(2006. 01)

C09D 201/00(2006. 01)

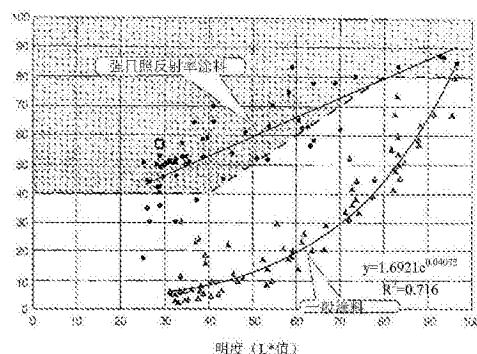
权利要求书1页 说明书3页 附图5页

(54) 发明名称

黑色系颜料、以及包含所述黑色系颜料的釉料和涂料

(57) 摘要

本发明提供一种具有选择性的红外线反射性能的新颜料, 其为由 (Cr、Fe)₂O₃ 固溶体所形成的黑色系颜料, 其中 Cr 和 Fe 的比 (摩尔比) 为 90 ~ 97:10 ~ 3, 并且其为非尖晶石结构。



明度 (L*值) 与近红外线波长区域反射率 (%) 的关系
(出处: 2008 年日涂工调查的图表) —按照同品 JIS (日本工业标准)
规格原案中的高反射率涂料的标准

1. 一种黑色系颜料,其特征在于,是由 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 固溶体所形成的黑色系颜料,其中的Cr和Fe的摩尔比为90~97:10~3, L^* 值为30以下,并且其为非尖晶石结构。
2. 一种包含权利要求1所述的黑色系颜料的釉料。
3. 一种包含权利要求1所述的黑色系颜料的涂料。

黑色系颜料、以及包含所述黑色系颜料的釉料和涂料

技术领域

[0001] 本发明涉及黑色系颜料的改良。更详细地,涉及由 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 固溶体所形成的黑色颜料的改良。

背景技术

[0002] 在建材表面或者其他上使用的黑色系的颜料对太阳光的反射效率差所以使得建材温度升高。

[0003] 由此和传统的相比,研究了在维持抑制可见光的反射率的黑色系的颜色的同时,选择地反射所谓的热线(红外线)的颜料(隔热颜料)。

[0004] 本申请的申请人在专利文献1中,提出了尖晶石型晶体结构对选择性的红外线反射性能产生了影响,通过制成非尖晶石型晶体结构来提高选择性的红外线反射性能。

[0005] 在专利文献2中提出了以 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 作为主要成分的非尖晶石型(赤铁矿型)的颜料。该颜料对中波红外线(波长:2500nm)具有选择性的反射性能。

[0006] 另外,还可参照涉及以往的颜料中的选择性的红外线反射性能(以下,简称“红外线反射性能”)的非专利文献1。本申请中示出了该非专利文献1中的强日照反射涂料的特性图(参照本申请的附图1),此处,引用了涉及强日照反射涂料的特性的非专利文献1记载的内容。

[0007] 本发明人发表了一种具备优良的红外线反射性能的黑色系颜料,其是 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 固溶体所形成的黑色系颜料,其中Cr和Fe的比(摩尔比)为80:20,而且采取非尖晶石结构。其特性在图1的强日照反射涂料的特性图中表示为0位置,在图2中作为比较例2示出。在图1中,显示了30的弱L*值的该颜料在目视时大体上是黑色。另外,其对近红外线的反射率超过了55%。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:特开2011-184278号公报

[0011] 专利文献2:美国专利第6,174,360号公报第16实施例、图4

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献1:工业材料vol.60, No.5, PP18-22;图1

[0014] 非专利文献2:平成23年日本陶瓷协会东海支部学术研究会;演讲论文集,第38页。

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 本发明人对进一步提高选择性的红外线反射性能进行了反复深入的研究。在由 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 固溶体所形成的黑色系颜料且为非尖晶石结构的黑色系颜料中,进行了Cr和Fe的摩尔比的调制。更具体地,尝试使Cr的摩尔比更大。

[0017] 结果,发现Cr的摩尔比和红外线的反射性能在Cr:80摩尔%的程度下达到饱和,即

使调整到在此以上的摩尔比,红外线反射性能也不会增强,反而在80~85摩尔%之间时反射性能有减小的倾向。

[0018] 解决问题的手段

[0019] 然而,本发明者进一步反复研究的结果表明,如果将Cr以超过90摩尔%来混合,则发现红外线反射性能显著提高。

[0020] 即,本发明的第一方面规定的黑色系颜料,在 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 固溶体中,使Cr和Fe的比(摩尔比,本说明书中与此相同)为90~97:10~3,而且为非尖晶石结构。

[0021] 本发明的其他方面,在 L^* 值为30以下的颜料中,使Cr和Fe的比(摩尔比,本说明书中与此相同)为90~97:10~3,而且为非尖晶石结构。

附图说明

[0022] 图1是显示了在各涂料中明度与近红外线波长日照反射率的关系的图。

[0023] 图2是显示了在实施例的颜料和比较例的颜料中,波长和反射率的关系的图表。

[0024] 图3分别显示了Cr的配比与反射率的关系,其中:图3(A)示出Cr的配比与红外线波长区域的日照反射率的关系,图3(B)示出Cr的配比和可见光波长区域的日照反射率的关系,图3(C)示出Cr的配比与全波长区域的日照反射率的关系。

[0025] 图4显示了Cr的配比与反射率比(红外线/可见光)的关系。

[0026] 图5显示了Cr的配比(宽范围)与红外线反射率的关系。

具体实施方式

[0027] 图2显示了改变 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 固溶体所形成的颜料中的Cr/Fe配比时,波长与反射率的关系。

[0028] 而且,全部的样品为非尖晶石结构。比较例(Ref.1)中Cr和Fe的配比为50:50,比较例2(Ref.2)中Cr:Fe=80:20,实施例1为Cr:Fe=93:7,实施例2为Cr:Fe=94:6,实施例3为Cr:Fe=95:5。

[0029] 图2中特别地由实施例1~3的结果可得知,Cr/Fe配比为90~97:10~3时,可高效率地反射非常接近可见光的区域(即,高能量)的红外线(波长:850~1000nm)。更优选的范围是Cr的配比为93~95%。

[0030] 图3(A)显示了Cr的配和红外线波长区域中的日照反射率,图3(B)显示了Cr的配比和可见光波长区域中的日照反射率,图3(C)显示了Cr的配和全波长区域中的日照反射率。图4显示了Cr的配比和红外线以及可见光的反射率的比。

[0031] 由图3(A)可知,Cr的配合量在90%以上的范围内时,红外线波长区域的反射率显著提高。另一方面,Cr的配比超过97%时红外线波长区域的反射率变得更高(图3(A))的同时,对可见光的反射率也升高(图3(B))。因此若Cr的配比超过97%,则难以维持黑色。

[0032] 另外,图1中的黑圆点是将实施例1~3的数据换算为明度(L^*)时得到的。

[0033] 从图2以及图5的结果可得知,更高效率地反射非常接近可见光的区域的红外线(波长:850~900nm)的倾向(850~900nm中的峰值)在Cr的配比为80%的附近饱和,当混合超过80%时转变为减小的倾向,进一步混合90%以上时,红外线反射效率显著提高。

[0034] 实施例

[0035] 本发明中使用的 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 固溶体,是将规定比例的试剂 Cr_2O_3 和试剂 Fe_2O_3 用球磨机进行湿式粉碎混合24小时,此后干燥粉碎,使用电炉在大气氛围中以 $800^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 进行热处理。对如此得到的样品进行粉碎,用X射线衍射(XRD)测量得到的粉末来确定其为非尖晶石结构(赤铁矿结构)。

[0036] 该X射线衍射是按照专利文献1中记载的方法,具体地使用理学电气株式会社制造的型号RINT2500V/PC,在靶材为Cu,电压为40kV,电流为100mA,扫描轴 $2\theta/\theta$ 的条件下进行。

[0037] 使用分光光度计(岛津制作所制造的型号Solidspec-3700的分光计)来测定可见光和红外光的反射率。具体地,将粉末押固制成平板样品,用卤素灯照射该样品和标准白板(反射率99%,Labsphere(注册商标))并用上述分光光度计测定它们的反射光。

[0038] 而且,作为起始原料,可使用Cr或Fe的氯化物,硝酸盐以及硫酸盐。另外,不仅是试剂,在一般的颜料制造中使用的化合物也能够由矿物得到。

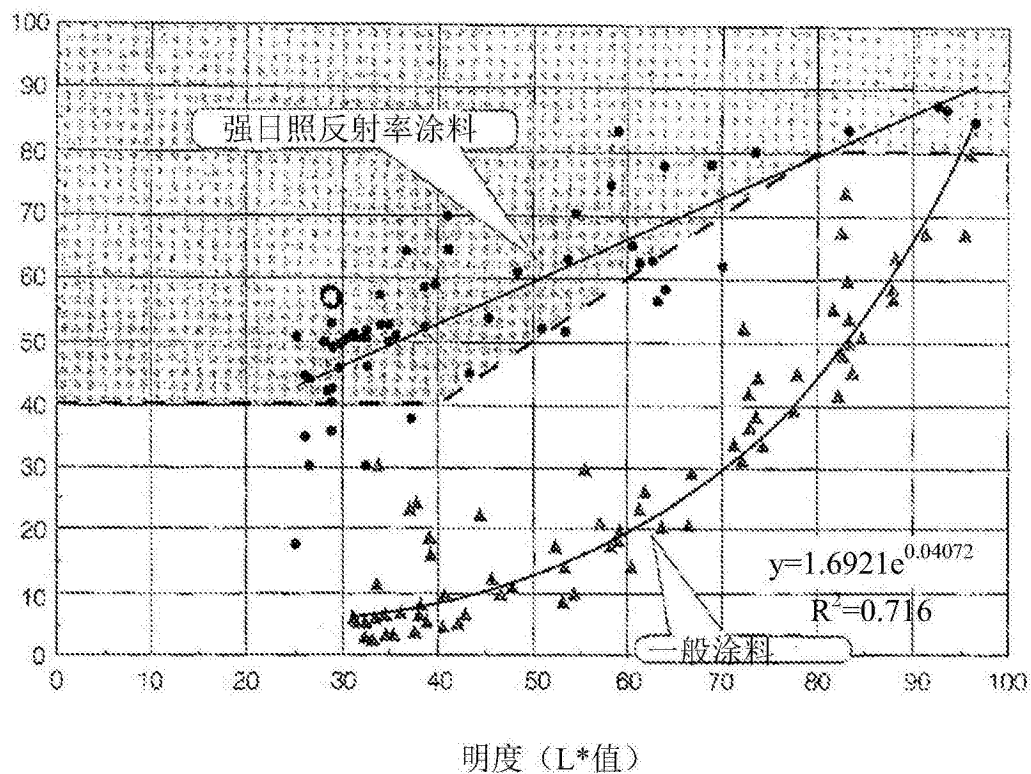
[0039] 而且,在图2中,实施例1~3将试剂 Cr_2O_3 和试剂 Fe_2O_3 作为起始原料。

[0040] 另外,图2~图3所示的配比基于各原始原料的配比(摩尔比)。Cr和Fe的固溶体中的Cr和Fe的摩尔比与起始原料的摩尔比大体相等。

[0041] 在上述中,在不损失明度,即不损失黑色的范围内以及不损失对于红外线的高选择性反射率的范围内,固溶体中也可以含有杂质。作为杂质,可列举铝、锑、铋、硼、锂、镁、锰、钼、钕、镍、铈、硅、锡、钛、钒、锌、钴等。

[0042] 本发明的黑色系颜料也可配合在涂料、釉料中,通过调整其粒度,可将其分散至建材等的母材本身中。另外,可涂布在汽车、船舶、航空器、火箭、各种工业机器、办公用品的表面,或者分散在纤维中。

[0043] 本发明不限于上述发明的实施方式以及实施例的说明。在不脱离专利请求的记载范围中,在本领域技术人员容易能够容易想到的范围内的各种变形实施例也包含在本发明中。



明度 (L*值)
 明度 (L*值) 与近红外线波长域日照反射率 (%) 的关系
 (出处: 2008 年日涂工调查的图表) ----按照制品 JIS (日本工业标准)
 规格原案中的强日照反射率涂料的标准

图1

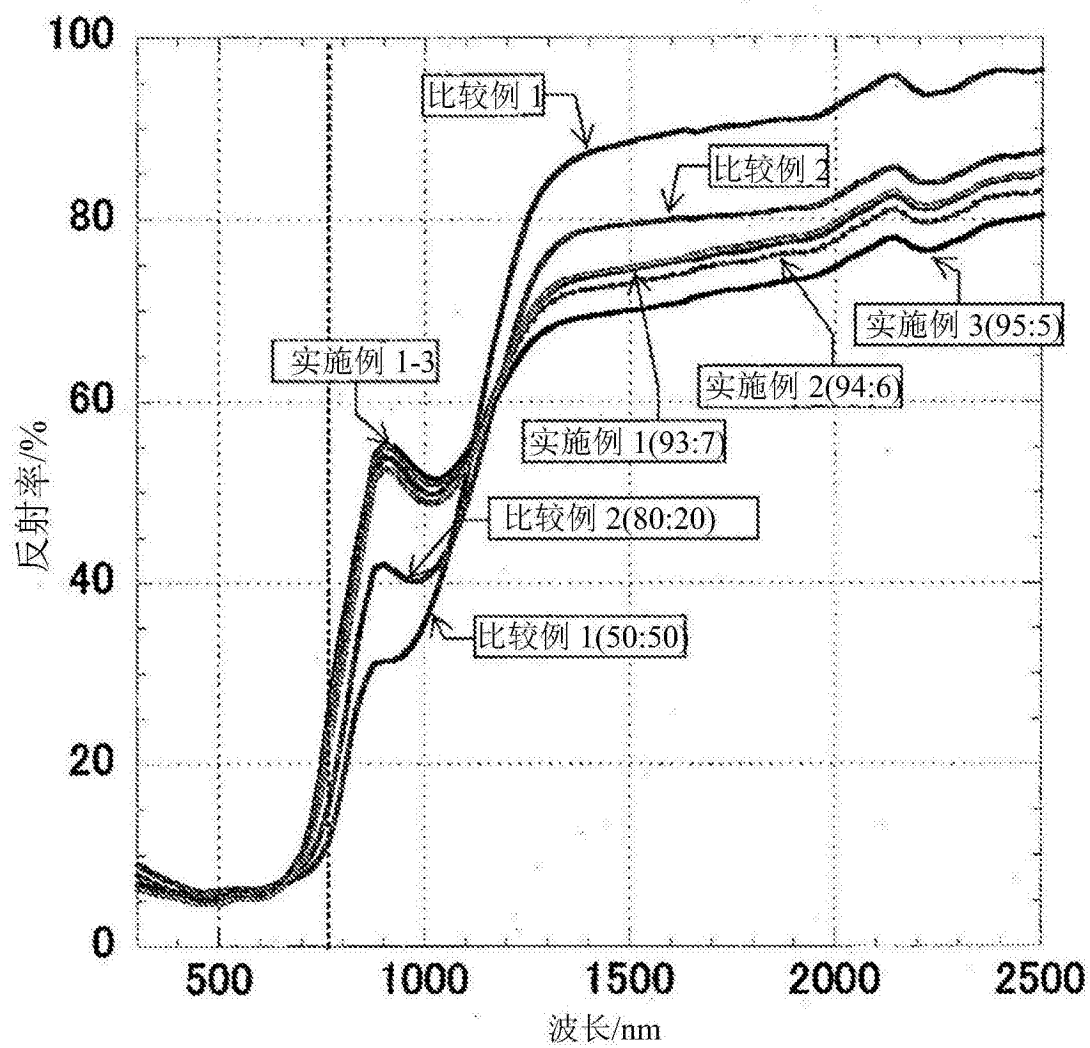


图2

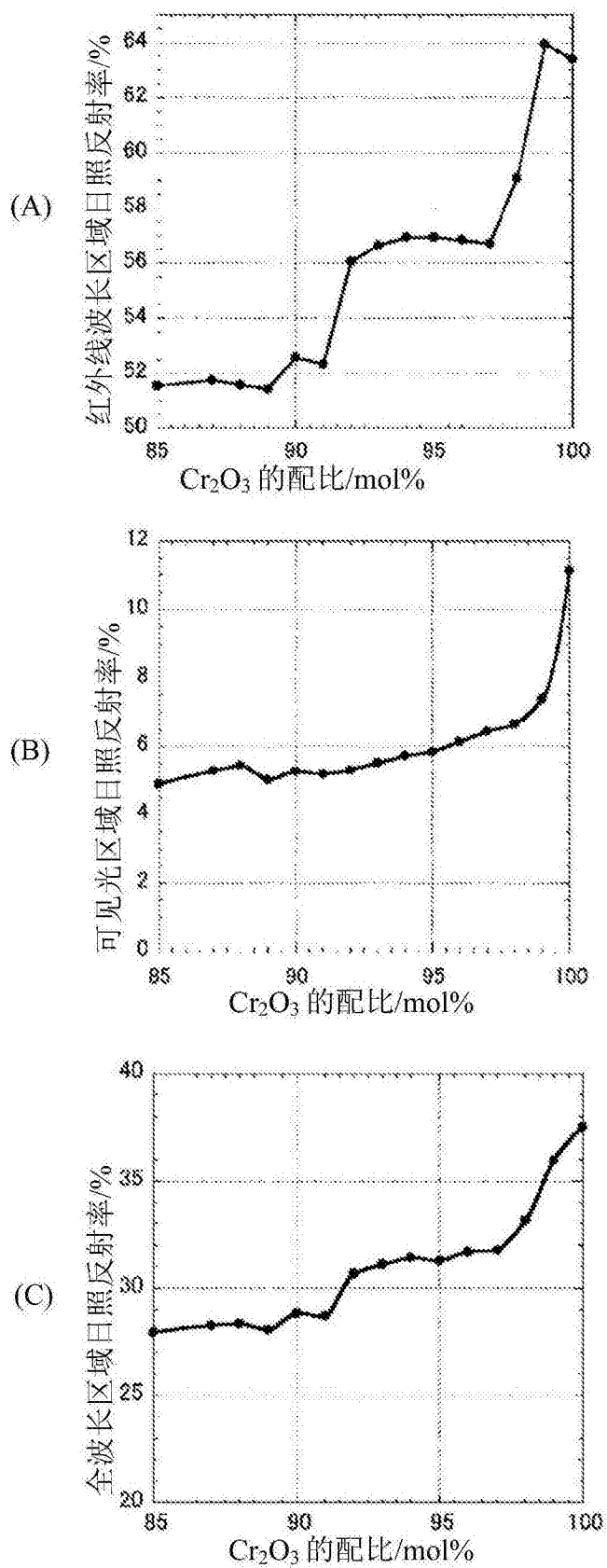


图3

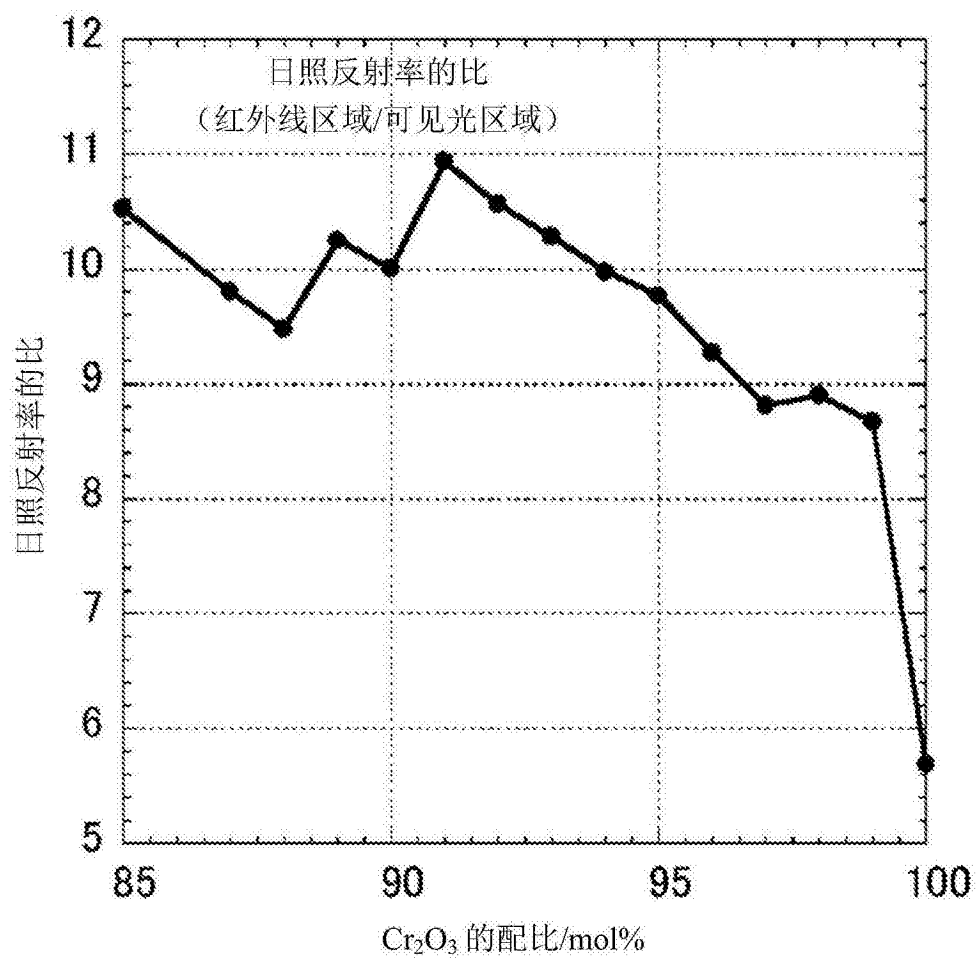


图4

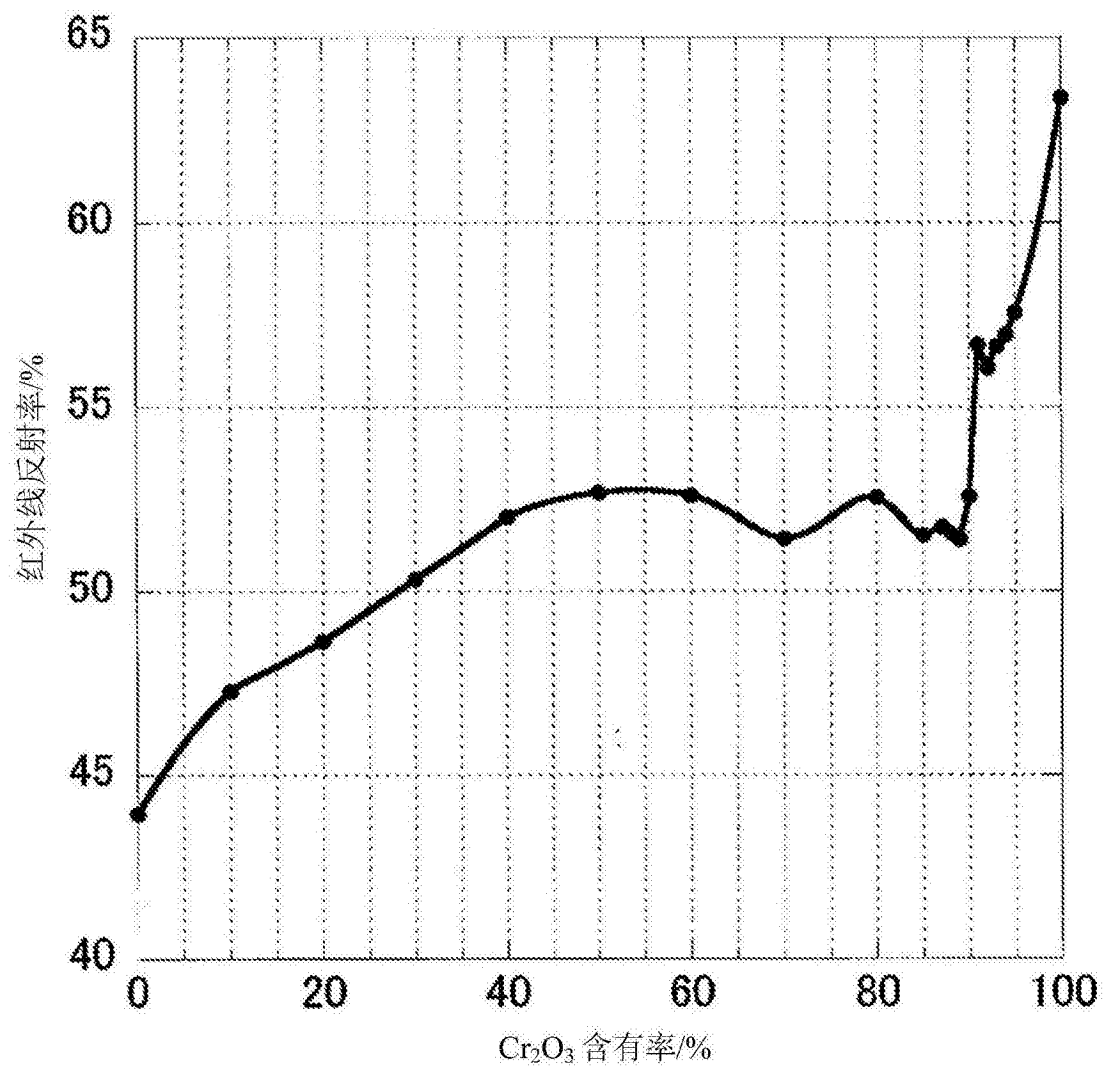


图5