[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C09D 17/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95108649.9

[45]授权公告日 2001 年 3 月 7 日

[11]授权公告号 CN 1062885C

[22]申请日 1995.8.21 [24]颁证日 2001.1.13
[21]申请号 95108649.9
[73]专利权人 凯尔迪克陶瓷颜料股份公司
地址 联邦德国法兰克福
[72]发明人 马丁·扬森 汉斯－彼德·莱彻尔特
[56]参考文献
US4734390 1988. 3.29 C01B21/26
审查员 殷朝辉

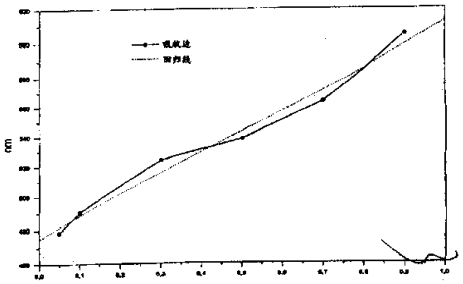
[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 于 辉

权利要求书 6 页 说明书 18 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 氧化物－氮化物基着色颜料及其制备和用途

[57]摘要

以氧化物－氮化物为基的从黄绿到红色光谱的新型着色颜料，在其晶格中具有两种 或三种不同的阳离子 Q，R 和 S，其氮与氧原子比决定了颜色，它以烧绿石，尖晶石或钾冰晶石结构结晶，以钙钛矿结构结晶的着色颜料具有增加的颜色亮 度。通过增加或降低氧化物－氮化物中的 N 与 O 的原子比和通过用 q＋1 价的 阳离子 R 代替 q 价的阳离子 Q 的当量平衡产生所需的变化，可在其制备过程 中具有阳离子 Q，R 和 S 的物质类中在宽范围的颜色光谱中调节颜料的颜色。



ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

00.09.18

权　利　要　求　书

1、制备颜色在黄色至红色范围内的氧化物－氮化物的方法，其中氮与氧的原子比决定了颜色，所述的氧化物－氮化物具有烧绿石结构，并具有通式:

$A_xA'_{2-x}B_2O_{5+x}N_{2-x}$　　（Ia）或

$A'_2B_{2-y}B'_yO_{5+y}N_{2-y}$　　（Ib），

其中 A，A′，B 和 B′代表一种或多种下列的阳离子:

A:　Mg^{2+}，Ca^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}，Zn^{2+};

A′:　Ln^{3+}及其它稀土元素，Bi^{3+}，Al^{3+}，Fe^{3+};

B:　V^{5+}，Nb^{5+}，Ta^{5+}，Mo^{5+}，w^{5+};

B′:　Ti^{4+}，Zr^{4+}，Hf^{4+}，Sn^{4+}，Ge^{4+}，Si^{4+}，Nb^{4+}，Ta^{4+}，以及

x 和 y 代表 0 和小于 2 之间的数，通式 $Ln_2Ta_2O_5N_2$ 除外;

或所述的氧化物－氮化物具有尖晶石结构，并具有通式:

$CD_{2-m}D'_mO_{4-m}N_m$　　（IIa）或

$C_{1-n}C'_nD_2O_{4-n}N_n$　　（IIb），

其中 C，C′，D 和 D′代表一种或多种下列的阳离子:

C: Mg^{2+}，Ca^{2+}，Mn^{2+}，Fe^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Zn^{2+};

D: Al^{3+}，Ga^{3+}，In^{3+}，Ti^{3+}，V^{3+}，Cr^{3+}，Fe^{3+}，Co^{3+}，Ni^{3+};

D′: Ti^{4+}，Zr^{4+}，Hf^{4+}，Sn^{4+}，Ge^{4+}，Si^{4+}，Nb^{4+}，Ta^{4+};

C′: Al^{3+}，Ga^{3+}，In^{3+}，Ti^{3+}，V^{3+}，Cr^{3+}，Fe^{3+}，Co^{3+}，Ni^{3+}，和

m 是大于 0 和 2 之间的数，

n 是大于 0 和 1 之间的数;

或所述的氧化物－氮化物具有钾冰晶石结构，并具有通式

$$A'_2QBO_{5-z}N_{1+z}$$

其中 z 代表 0，1 或 2，并且当 z 等于 0 时，Q 是二价金属离子 C，当 z 等于 1 时，Q 是三价金属离子 A"，当 z 等于 2 时，Q 是四价金属离子 D"，分别为下述通式：

$$A'_2CBO_5N \qquad (IIIa),$$

$$A'_2A''BO_4N_2 \qquad (IIIb),$$

$$A'_2D''BO_3N_3 \qquad (IIIc),$$

其中 A′，B 和 C 具有上述意义，且 A"代表 Ln^{3+}或 Bi^{3+}，D"代表四价金属离子；

或所述的氧化物－氮化物具有钙钛矿结构，并且具有通式

$$A_{1-u}A'_uBO_{2-u}N_{1+u} \qquad (IV)\text{ 或}$$

$$A'B_{1-w}B'_wO_{1+w}N_{2-w} \qquad (V),$$

其中 A，A′，B 和 B′代表选自下列的一种或多种阳离子：

A：Mg^{2+}，Ca^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}；

A′：Ln^{3+}及其它稀土金属，Bi^{3+}，Al^{3+}，Fe^{3+}

B：V^{5+}，Nb^{5+}，Ta^{5+}，

B′：Ti^{4+}，Zr^{4+}，Hf^{4+}，Sn^{4+}，Ge^{4+}，和

u 和 w 代表 0 和 1 之间的数，通式 $LnTaON_2$ 的氧化物－氮化物除外，其中所述钙钛矿结构的氧化物－氮化物显示增加的颜色亮度；

所述的方法包括将含有用于形成氧化物－氮化物的金属化合物的粉状混合物在氮气氛下煅烧，所述金属化合物中含有的用于形成氧化物－氮化物的阳离子的原子比依上述通式而定，并因此决定结晶的结构，其特征在于，

待煅烧的混合物中含有至少一种矿化物，并且在一种晶体结构中，氧化物－氮化物的颜色是通过氮与氧的原子比来调整的，其中，当用于形成氧化物－氮化物的金属化合物的混合物中的第一种阳离子逐渐被高一价的第二种阳离子取代时，N: O 的比值增加，吸收边向长波方向移动，或当用于形成氧化物－氮化物的金属化合物的混合物中的第一种阳离子逐渐被低一价的第二种阳离子取代时，N: O 的比值降低，吸收边向短波方向移动。

2、根据权利要求 1 的方法，其特征在于，在待煅烧的混合物中，将要形成的氧化物－氮化物的阳离子的用量要与所述的晶体结构相应，所述的阳离子以一种或多种选自下列的金属化合物的形式被采用：氧化物、混合氧化物、氢氧化物、水合氧化物、碳酸盐、硝酸盐、氮化物、氧化物－氮化物或其它在煅烧条件下可形成氧化物或氮化物的化合物，包括：卤化物、氧化物－卤化物和氮化物－卤化物；并且待煅烧的混合物中包含至少一种选自下列的矿化物：碱金属卤化物、碱土金属卤化物或卤化铵，硫或硫化合物，Na_3AlF_6，Na_2SiF_6，AlF_3或者碳酸铵或具有 1－4 个碳原子的一元羧酸或二元羧酸的铵盐，所述矿化物的用量以每重量份待反应的金属化合物的混合物计为 0.1 一 10 重量份；将混合物在含氮源的还原气氛中，在 700－1250℃的温度范围内煅烧直到颜色形成完全，必要时，矿化物被从煅烧反应的混合物中溶解出。

3、根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于使用至少一种以卤化物、氧化物－卤化物或氮化物－卤化物形

式存在的形成氧化物－氮化物的金属化合物，并且其中至少一种待反应的金属化合物是含有一个或多个氧原子的金属化合物。

4、根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于所用的矿化物是一种或多种碱金属或碱土金属的卤化物。

5、根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于在待煅烧的混合物中，以每重量份的形成氧化物－氮化物的金属化合物的混合物计，使用 0.5－5 重量份的一种或多种矿化物。

6、根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于在 800－900℃下煅烧粉末混合物。

7、根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于在主要包含 10－100 体积份的氨和 0－90 体积份的氮的气氛下煅烧所述的粉末混合物。

8、基于氧化物－氮化物的着色颜料，其中氮与氧的原子比决定了颜色，可以通过权利要求 1－7 的方法获得，其特征在于所述的氧化物－氮化物具有烧绿石晶体结构，并具有通式

$A_xA'_{2-x}B_2O_{5+x}N_{2-x}$ （Ia）或

$A'_2B_{2-y}B'_yO_{5+y}N_{2-y}$ （Ib），

其中 A，A′，B 和 B′代表一种或多种下列的阳离子：

A： Mg^{2+}，Ca^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}，Zn^{2+}；

A′： Ln^{3+}及其它稀土元素，Bi^{3+}，Al^{3+}，Fe^{3+}；

B： V^{5+}，Nb^{5+}，Ta^{5+}，Mo^{5+}，w^{5+}；

B′： Ti^{4+}，Zr^{4+}，Hf^{4+}，Sn^{4+}，Ge^{4+}，Si^{4+}，Nb^{4+}，Ta^{4+}，以及

x 和 y 代表 0 和小于 2 之间的数，通式 $Ln_2Ta_2O_5N_2$ 除

00.08.16

外；

或所述的氧化物－氮化物具有尖晶石晶体结构，并具有通式

$CD_{2-m}D'_mO_{4-m}N_m$ （IIa）或

$C_{1-n}C'_nD_2O_{4-n}N_n$ （IIb），

其中 C，C′，D 和 D′代表一种或多种下列的阳离子：

C： Mg^{2+}，Ca^{2+}，Mn^{2+}，Fe^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Zn^{2+}；

D： Al^{3+}，Ga^{3+}，In^{3+}，Ti^{3+}，V^{3+}，Cr^{3+}，Fe^{3+}，Co^{3+}，Ni^{3+}；

D′： Ti^{4+}，Zr^{4+}，Hf^{4+}，Sn^{4+}，Ge^{4+}，Si^{4+}，Nb^{4+}，Ta^{4+}；

C′： Al^{3+}，Ga^{3+}，In^{3+}，Ti^{3+}，V^{3+}，Cr^{3+}，Fe^{3+}，Co^{3+}，Ni^{3+}，和

m 是大于 0 和 2 之间的数，

n 是大于 0 和 1 之间的数；

或所述的氧化物－氮化物具有钾冰晶石晶体结构，并具有通式

$A'_2QBO_{5-z}N_{1+z}$

其中 z 代表 0，1 或 2，并且当 z 等于 0 时，Q 是二价金属离子 C，当 z 等于 1 时，Q 是三价金属离子 A"，当 z 等于 2 时，Q 是四价金属离子 D"，分别为下述通式：

A'_2CBO_5N （IIIa），

$A'_2A''BO_4N_2$ （IIIb），

$A'_2D''BO_3N_3$ （IIIc），

其中 A′，B 和 C 具有上述意义，且 A"代表 Ln^{3+}或 Bi^{3+}，D"代表四价金属离子。

9、权利要求 8 的着色颜料的用途，用于制备可以烧上的玻璃颜料、用于对可在低于 700℃的温度下烧烤的

00.08.16

釉料着色、以及用于对塑料、漆和化妆品着色。

说　　明　　书

氧化物－氮化物基着色颜料及其制备和用途

本发明涉及在制备过程中调节氧化物－氮化物基着色颜料颜色的方法，按此方法获得的着色颜料，尤其是具有增加颜色亮度的从黄色到红色光谱的着色颜料，和其用途。

着色颜料根据其应用的类型和用其着色的制品的用途而具有各种缺点。用含有氧化物、硫化物或硒化物的重金属化合物基的颜料着色的制品或用所述化合物装饰的制品在与酸或碱溶液接触时可释放出有毒成分，例如，来自尖晶石的镍，钴和铬，来自硫化镉黄的镉，和来自镉磺基硒化物红或橙的镉和硒。此外，当将着色的制品弃置或在废焚化炉中燃烧时，另一个问题是释放有毒的重金属。特别感兴趣的是在包含各组分的黄色到红色光谱范围内，寻找毒性比上述的镉颜料低的颜料。在制备覆盖比较大部分的颜色光谱的整个范围内的颜料时，正如在Cd（S，Se）情况不可进行的，有意义的是按可靠的方法通过改变单个原料的量，从经济的角度可调节颜色。

由FR－A2573060已知氮化物或氧化物－氮化物，其以钙钛矿结构结晶，且具有通式（a）：（a）$ABO_{3-n}N_n$；也公开了通式（b）：$A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-n}N_n$。在该式中，A和A′代表一价到四价的阳离子，包括例如Ca^{2+}，Sr^{2+}和Ba^{2+}和Ln^{2+}（Ln＝镧系元素）和Bi^{3+}，B和B′代表三价到六价阳离子，包括Nb^{5+}、

Ta^{5+}、Ti^{4+}和Zr^{4+}；而且，$0<n<3$ 和 $0<x, y<1$。然而，在所述的文献中，其具体实施方式仅公开了具有通式$ABO_{3-n}N_n$的化合物，其中两个相同价的离子作为A可同时存在。提及了其作介电原料的一种应用，但不是着色的颜料。仅公开了$BaTaO_2N$（枣棕色）和$SrTaO_2N$（橙色）的颜色。

按照FR-A2573060描述的方法，在氮或氨气氛中通过煅烧氧化物，氧化物－氮化物或氮化物与阳离子A的粉末混合物和氧化物，氧化物－氮化物或氮化物与阳离子B的粉末混合物可制备所提及的氧化物－氮化物。由元素A和B的氧化物和以氨作为氮化剂开始，提及的煅烧温度为1000℃，煅烧时间约为48小时。

当重复上述方法时，确定用此方法制备的氧化物－氮化物的亮度色彩较低，因此，就其颜色来说是不吸引人的。而且，现有已知方法的缺点是在温度非常高的同时，反应时间非常长。FR-A2573060既没有公开也没有建议通过改变式（b）中的符号x和/或y可确定氧化物－氮化物的颜色。

到目前为止还未公开的德国专利申请P43174 21.3描述了制备具有通式$LnTaON_2$的氧化物－氮化物的改进方法，其中Ln代表稀土金属。在所述方法中，获得了具在增加了颜色亮度的产品，该产品适合于作为着色塑料的颜料。可是，述及的颜料仅覆盖了橙黄到棕红色的范围。而且，某些稀土金属是极其昂贵的原料。

以烧绿石结构结晶并具有通式$Ln_2Ta_2O_5N_2$的氧化物－氮化物也是已知的，参见J. Solid

State Chem.107 (1), 第39-42页 (1993)。

本发明的目的是扩大迄今现有的氧化物/氮化物基的着色颜料的范围，同时提供一种简单的方法，通过改变形成氧化物－氮化物原料的量而可在氧化物－氮化物的制备过程中调节其颜色。本发明的另一个目的是提供具有钙钛矿结构的氧化物－氮化物，其特征于与由FR-A2573060已知的氧化物－氮化物相比颜色亮度更大，因此适合于作为着色颜料。氧化物－氮化物应覆盖从黄到红的整个颜色光谱。最后，产品应仅含有无毒成分。本发明的再一个目的是改进现有的已知的生产方法，以使所需亮度颜色的氧化物－氮化物的反应时间优选地比至今已知的方法短。最后，本发明的进一步的目的是使用本发明的具有增加了颜色亮度的氧化物－氮化物作为着色颜料。

已经发现在氧化物－氮化物的制备过程中调节颜色的方法，所制备的氧化物－氮化物在其结构式中包含取自包括Q，R，S 的两种或三种不同阳离子，其中至少两个阳离子具有+1 和+6 之间的不同价数，该方法包括在氮化条件下煅烧粉末状的混合物，该混合物包含按结构式原子比形成氧化物－氮化物的金属化合物和氧化物－氮化物的阳离子，从而确定晶体结构，其特征在于为了使氧化物－氮化物的吸收边向长波方向移动，而同时保持晶体结构，通过用n 当量的氮代替n 当量的氧，用n 当量的原子价为q +1 的阳离子R 代替n 当量的原子价为q 的阳离子Q 而增加N 与O 的原子比，其中n 是大于零和没有R 的结构式中Q 的原子数之间的任何数，q 是1 到5 之间的整数，为了吸收边朝短波方向移动，

则进行相反的步骤。

其它的方法权利要求涉及该方法优选的实施方案。

按照本发明，仅通过改变氧化物中所包含的阳离子的量可确定一般从黄到红色颜色光谱中的颜色。从氧化物－氮化物的结构式开始（尤其以晶体结构存在的），通过用高出一个单位价态的阳离子R 逐渐代替阳离子Q 可增大氮与氧的比例，由此可使颜色向长波方向移动；相反地，通过用低出一个单位价态的阳离子Q 逐渐代替阳离子R，以降低氮与氧的比例，由此使颜色向短波方向移动。正如所述的测量结果，从包含阳离子Q，阳离子R 和阳离子S 的金属化合物开始可按简单的方法制备覆盖大部分颜色光谱范围的颜料。包含Q，R 和S 的阳离子组是那些价态为1 －6，优选为2 －5 的阳离子。合适类型的氧化物－氮化物优选是包含三种不同阳离子的那些物质；只有组中边缘元素可以是只包含两种不同阳离子的氧化物－氮化物。

合适类型的氧化物－氮化物通常是以钙钛矿结构、烧绿石结构、尖晶石结构和钾冰晶石结构结晶的。特定的结构式也可确定各种晶体结构。从具有通式为ABO_2N 并以钙钛矿结构结晶的氧化物－氮化物开始，通过用较高价态的阳离子A′ 逐渐代替A 可获得通式为$A_{1-x}A'_xBO_{2-x}N_{1+x}$ 的氧化物－氮化物，结果N /O 原子比增大，氧化物－氮化物的颜色向长波方向转移。同样地，通过用低出一个单位价态的阳离子B′ 逐渐代替B 可使具有通式为$ABON_2$ 并以钙钛矿结构结晶的起始氧化物-氮化物转变成具有通式为$AB_{1-x}B'_xN_{2-x}$ 的氧化物－氮化物，其吸收边向短波方向转移。通过存在的阳离子确定边缘元素（x 等于0 和

x 等于1 ）的吸收边的位置。

按照本发明的方法，可获得新型的氧化物－氮化物基的着色颜料，其氮与氧的原子比决定的颜色；具有下列通式的以烧绿石结构结晶的氧化物－氮化物是优选的：

$A_xA'_{2-x}B_2O_{5+x}N_{2-x}$ （Ⅰa）或

$A'_2B'_{2-y}O_{5+y}N_{2-y}$ （Ⅰb），其中A，A′，B和B′代表一个或多个选自下组的阳离子，包括

A：Mg^{2+}，Ca^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}，Zn^{2+}；

A′：Ln^{3+}（稀土金属元素），Bi^{3+}，Al^{3+}，Fe^{3+}；

B：V^{5+}，Nb^{5+}，Ta^{5+}，Mo^{5+}，W^{5+}；

B′：Ti^{4+}，Zr^{4+}，Hf^{4+}，Sn^{4+}，Ge^{4+}，Si^{4+}，Nb^{4+}，Ta^{4+}和

x 和y 代表1 和小于2 之间的数，$Ln_2Ta_2O_5N_2$除外，

优选的还有具有下列通式的以尖晶石结构结晶的氧化物－氮化物：

$CD_{2-m}D'_mO_{4-m}N_m$ （ⅡIa）或

$C_{1-n}C'_nD_2O_{4-n}N_n$ （ⅡIb），其中C，C′，D和D′代表一个或多个选自下组的阳离子，包括

C：Mg^{2+}，Ca^{2+}，Mn^{2+}，Fe^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Zn^{2+}；

D：Al^{3+}，Ga^{3+}，In^{3+}，Ti^{3+}，V^{3+}，Fe^{3+}，Co^{3+}，Ni^{3+}；

D′：Ti^{4+}，Zr^{4+}，Hf^{4+}，Sn^{4+}，Ge^{4+}，Si^{4+}，Nb^{4+}，Ta^{4+}；

C′：Al^{3+},Ga^{3+}，In^{3+}，Ti^{3+}，V^{3+}，Cr^{3+}，Fe^{3+}，Co^{3+}，Ni^{3+}以及

m为大于0 和2 之间的数，n 为大于0 和1 之间的数，或者具有下列通式的、以钾冰晶石结构结晶的氧化物－氮化物：

$A'_2QB'O_{5-z}N_{1+z}$

其中z 代表0，1 或2，并且当z 等于0 时，Q为二价金属离子C，当z 等于1 时，Q为三价金属离子A″，当z =2 时，Q为四价金属离子D，分别为下述通式

A'_2CBO_5N (IIIa)，

$A'_2A''BO_4N_2$ (IIIb)，

$A'_2DBO_3N_3$ (IIIc)，

其中A′，B，C 和D 具有上述意义，并且A″代表Ln^{3+}或Bi^{3+}。

上述的烧绿石，尖晶石和钾冰晶石结构的氧化物－氮化物（除$Ln_2Ta_2O_5N_2$ 类化合物之外）是新型的氧化物－氮化物。

最后，按上述的方法可获得符合通式的、钙钛矿结构的现有已知的氧化物－氮化物。按照下面详细描述的本方法优选的实施方案，即在矿化物的存在下煅烧，获得的氧化物－氮化物的颜色亮度比按现有已知方法获得的产品大。这些是以钙钛矿结构存在的氧化物－氮化物基的着色颜料，氮与氧的原子比决定了颜色，其具有通式

$A_{1-u}A'_uBO_{2-u}N_{1+u}$ (IV) 或

$A'B_{1-w}B'_wBO_{1+w}N_{2-w}$ (V)，

其中A，A′，B 和B′代表一个或多个选自下组的阳离子，包括

A：Mg^{2+}，Ca^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}；

A′：Ln^{3+}（稀土金属），Bi^{3+}，Al^{3+}，Fe^{3+}

B：V^{5+}，Nb^{5+}，Ta^{5+}，

B′：Ti^{4+}，Zr^{4+}，Hf^{4+}，Sn^{4+}，Ge^{4+}以及

u 和w 代表0 和1 之间的数，但当A′ 为Ln 时，u 不等于1 且w 不等于0 。

按本发明获得的具有增加的颜色亮度的钙钛矿型氧化物－氮化物覆盖了大约黄绿到红色之间的整个颜色光谱，这是在每种情况下根据式（IV）或（V）的一种化合物类型和所选择的阳离子A，A′ 和B 或A′，B 和B′ 为基础的；偶尔也可获得这些边界的其它侧的颜色。按本发明获得的氧化物－氮化物的特征在于明显的吸收边。与按现有已知方法采用相同金属化合物获得的产品比较，该吸收边一般向长波方向有一定移动。通过选择式（IV）中的u 和式（V）中的w 的数值，同时限定了氧与氮的原子比。通式为（IV）且其中u 约为1 的产品和通式为（V）且其中w 约为0 的产品通常在红色范围，u 约为0 和w 约为1 的产品通常在黄色范围。为了使颜色从越来越黄转变到越来越红，以这样的方式选择u 和w，即在氧化物－氮化物的制备过程中，增加氮与氧的原子比；为了使颜色从红色转变到黄色，如此选择u 和w，以使得氮与氧的原子比降低。由此可通过煅烧包含阳离子A，A′ 和B 或A′，B 和B′ 按照通式的化学计量比的粉末混合物，获得从黄到红色的着色颜料，并通过采用三种金属化合物（通过改变u 和w 的值后使每种金属化合物具有不同的阳离子）由此形成黄

绿和红色范围之间的颜料。类似地，进行测定以调节制备有通式（Ⅰ），（Ⅱ）和（Ⅲ）的氧化物－氮化物的颜色。

特别优选地，通式为（Ⅳ）、以钙钛矿结构结晶的氧化物－氮化物可按本发明优选的方法制备，并用作着色的颜料，其中A代表Ca^{2+}，Sr^{2+}或Ba^{2+}，A′代表Ln^{3+}，B代表Ta^{5+}，u代表0和小于1之间的数。Ln代表序数为21，39，57－60和62－71的稀土元素，镧是优选的。通过改变氮与氧的原子比改变颜色的程度可参见实施例3和图1，其中在体系$Ca_{1-u}La_uTaO_{2-u}N_{1+u}$中示出了吸收边作为X的函数；图1也包含回归线，图3示出了所述及的体系的三种氧化物－氮化物的透射谱。

待反应的形成氧化物－氮化物的金属化合物（其中每一种包含一种或多种相同或不同的，但优选的是选自相应组A，A′，B，B′，C，C′，D，D′和A″的相同阳离子）是已经提及的一类物质，优选地为氧化物、混合的氧化物、氢氧化物、水化氧化物、碳酸盐、硝酸盐、氯化物、氧化物－氯化物、氧化物－氮化物、和草酸盐。但是，待反应的金属化合物也指同时包含二种或多种不同价态的阳离子，即选自包括A，A′，B，B′，C，C′，D，D′和A″的两组阳离子，例如混合的氧化物。

按照优选的实施方案，待煅烧的混合物包含至少一种卤化物，氧化物－卤化物或氮化物－卤化物形式的待反应的金属化合物，和包含一个或多个氧原子如氧化物，氢氧化物，氧化物－氮化物，碳酸盐或硝酸盐的金属化合物形式的至少一种待反应的金属化合物。

B 代表5 价钽的优选的氧化物/氮化物可采用Ta_2O_5 制备，但特别有利的是采用具有式$Ta_2O_5 \cdot aq$ 的水合五氧化二钽（V），式中aq·表示水合的水，aq·量为14－17％（wt）（参见DE－A4234938）。

按照本方法优选的实施方案，可产生特别亮度的着色颜料，可以是单一物质或多种物质的混合物的矿化物为待煅烧的混合物的组分之一，它是本发明的基本点。作为矿化物的有效的碱金属和碱土金属卤化物是那些熔点低于煅烧温度的物质。碱金属和碱土金属卤化物，尤其是锂、钠、钾、镁、钙、钡和锶的氟化物和/或氯化物是特别合适的。卤化物在待煅烧的混合物中同时起矿化物和金属化合物的作用，在煅烧过程中的发生固体反应的过程中，其阳离子掺入到氧化物－氮化物中。

另一类矿化物（mineraliser）是碳酸或具有1－4 个C 原子的一元羧酸或二元羧酸的铵盐；碳酸铵，碳酸氢铵，乙酸铵和草酸铵是优选的。最后，硫和硫化合物以及选自Na_3AlF_6、Na_2SiF_6和AlF_3 组的氟化物也可用作为矿化物。

所用的矿化物量可在很宽范围变化，即每份重量的待反应金属化合物的混合物为0.1－10 份重量并由此形成氧化物－氮化物。优选地使用一种或多种矿化物，其量为每份重量的待反应的金属化合物的待煅烧的混合物为0.5－5 份重量。

将含有待反应金属化合物和优选地为一种或多种矿化物的待煅烧的粉末混合物在进行有效的煅烧过程之前进行充分地混合和均化是有利的。特别好的均化可通过在强力混合磨、尤其是在球磨机中处理粉末混合物来完

成。或者可使以水溶液或悬浮液形式存在的一种或多种矿化物和/或待反应的部分金属化合物，与以粉末形式存在的剩下一部分的形成氧化物－氮化物的金属化合物和/或矿化物彼此接触，在蒸发掉溶剂/悬浮剂之后，将获得的混合物煅烧，任选地在进一步的研磨之后进行锻烧。

实际的煅烧过程是在还原气氛的炉中进行，还原气氛包括氮，优选为氨。除了氮源如氨和/或氮之外，炉内气氛也可包含碳源如甲烷，乙烷，丙烷和丁烷，以及氢和/或一种或多种稀有气体。气氛优选地包含10－100份（体积）的氨和0－90份（体积）的氮。主要包含氨的气氛是特别优选的，但也可包含至多10％（mol）的氮和/或甲烷（按氨计）。输入炉内的氮化气氛应尽可能地无水。为了能至少部分地循环使用炉内气氛例如主要由氨组成的气氛，有利的是将所述的氧气通过干燥器，随后循环使用。

煅烧过程一直进行到所使用的原料已经形成纯相的氧化物－氮化物为止。煅烧温度为700－1250℃，一般低于1100℃，主要在700和1000℃之间，特别优选地在800和900℃之间。在煅烧温度的范围为800－900℃时，炉内气氛主要包含氨，煅烧时间约为10－40小时。

将存在的矿化物在煅烧过程中通过本身的分解或升华从煅烧的混合物中除去。如果希望或需要的话，可在煅烧过程之后进行湿处理，以溶出存在的矿化物成分。后处理可与通常的研磨工艺结合进行，例如在球磨机中。用于湿处理的水溶液的pH值优选地为中性到酸性。

令人惊奇的是，由于按本发明使用一种或多种矿化

物，结果可获得比按现有已知方法可能获得的氧化物－氮化物更亮的着色氧化物－氮化物。与有矿化物存在下获得的具有增加颜色亮度的氧化物－氮化物比较，用相同的原料和相同的摩尔比在无矿化物存在下制备的氧化物－氮化物总是更无光的，几乎是褐色的。据认为，按本发明优选的氧化物－氮化物增加的颜色亮度是通过本发明优选的方法反应尽可能地完全的结果，因此由于该方法和窄的颗粒大小分布可使得相更纯，颗粒细度更大。

人们不能预见采用矿化物可促进煅烧过程，同时获得更纯的氧化物－氮化物，从而比现有已知方法情况下的颜色强度和亮度大。但令人惊奇的是，可以扩大待反应的金属化合物的选择范围，在本发明方法特定的实施方案中，可通过采用金属卤化物，金属氧化物－卤化物或金属氮化物－卤化物同时作为待反应的金属化合物和矿化物，减少待煅烧的混合物中所包含的原料的数目来简化后一方法。由于在相同结构和具有相同阳离子的氧化物－氮化物中，本发明氮与氧原子比的易变性，可以通过简单的方法形成宽范围颜色光谱同的完整的颜色范围。通过选择晶体结构和阳离子可控制扩大颜色范围，颜色的深度和颜色特征。

鉴于按本发明优选的方法制备的具有通式（I）－（V）的氧化物－氮化物的高颜色亮度，开发了所述产品的新的应用领域，即用作着色颜料。迄今为止，从颜色的角度出发，令人相当讨厌的颜色和不足够的颜色亮度妨碍了按现有已知方法制备的钙钛矿结构的氧化物－氮化物作为着色颜料的应用，由于本发明的优选方法可克服该缺点，以使现在可获得在整个黄到红色光谱的新型温度稳定的颜料，从毒性方面来说，它不含有害金属。

按本发明获得的着色颜料适用于着色塑料、漆、印刷油墨、墨水和化妆品。氧化物－氮化物的高热稳定性可使塑料整体着色，接着挤出，并允许在烘干搪瓷器皿中使用。还令人惊奇地发现该氧化物－氮化物适合于制备可烧上的玻璃颜料和对可在低于700℃，优选地低于650℃下烧烤的釉料进行着色。因为专家对非常小的颜色的渐变，特别是玻璃颜色的渐变感兴趣，按本发明获得的颜色范围可用于所述目的。该氧化物－氮化物除了作为着色的颜料之外，还可用作包含低熔点玻璃料的玻璃颜料，例如在450－650℃，尤其是450－600℃的温度下可烘烤的那些玻璃颜料。

下面的实施例说明调节颜色的方法，按本发明制备某些特别有利的着色颜料和方法和采用分光光度计在所获得的透射光谱上评价其颜色，以及在CIE实验室体系（DIN5033）中计算的三色激励值L*、a*和b*。

实施例1

将0.0184g La_2O_3，0.1902g Ta_2O_5 的混合物与添加的0.5g $CaCl_2$ 和0.5g KCl 在球磨机中研磨30分钟，使之均匀。随后将该混合物在刚玉舟内在外部加热的反应器中、氨气流（10升/小时）、850℃下煅烧40小时，反应一直进行至产生具有钙钛矿结构的极明亮的黄色氧化物－氮化物为止，其组成为 $Ca_{0.95}La_{0.05}TaO_{1.95}N_{1.05}$。图3中的曲线“（x=0.05）”示出了其透射光谱。

图1中透射光谱的测定参数：

仪器: Cary2400 UV VIS 分光光度计Varian, Darmstadt

测定范围: 400-800nm

基准线: 校正测定

称重试样: 在4.5g $BaSO_4$ 上的60mg 试样

纵坐标: 透射率

横坐标: 波长 (nm)

扫描速率: 1mm/秒

测定间距: 2nm

实施例2

使用类似于实施例1 但具有不同La_2O_3 与$CaCO_3$ 比 (0.1841-0.1001g) 的混合物。按与实施例1 的混合物相同的方法在氨气流下使其均匀并反应。获得组成为$Ca_{0.5}La_{0.5}TaO_{1.5}N_{1.5}$ 的橙色氧化物-氮化物。 图3 中的曲线“ (x=0.5) ”示出了其透射光谱。

实施例3

使用类似于实施例1 但具有不同La_2O_3 与$CaCO_3$ 比 (0.3314-0.0200g) 的混合物。按与实施例1 相同的方法在氨气流下使其均匀并反应。获得一种组成为$Ca_{0.1}La_{0.9}TaO_{1.1}N_{1.9}$ 的红色氧化物-氮化物。

可按相同的方法获得通式为$Ca_{1-x}La_xTaO_{2-x}N_{1+x}$ 的所有钙钛矿结构的氧化物-氮化物，当x 增加时，从黄色变到红色。

下表示出了作为x 的函数的所测定的三色激励值L*，

a *和b *和吸收边的位置（n m）：

X	L*	a*	b*	吸收边
0.05	98.28	0.93	19.59	478
0.1	97.66	2.24	20.93	490
0.3	96.08	5.35	14.54	524
0.5	94.80	9.34	17.76	538
0.7	93.92	8.89	8.92	563
0.9	92.34	7.00	2.72	604

图1 示出了作为x 的函数的体系$Ca_{1-x}La_xTaO_{2-x}N_{1+x}$的吸收边。测定的吸收边值和确定的回归线被绘制在图1 中。

实施例4

将0 .0866g La $(NO_3)_3$，0 .2657 g Sr CO_3，0 .449g Ta_2O_5 的混合物与添加的0 .5 g Sr Cl_2 和0 .5 g KCl 在球磨机中研磨3 0 分钟使之均匀。随后将混合物在刚玉舟中在一个外部加热的反应管中、氨气流（1 0 升/小时）、 8

5 0 ℃下煅烧4 0 小时，使反应进行到得到式$Sr_{0.9}La_{0.1}TaO_{1.9}N_{1.1}$的橙色氧化物－氮化物。可按相同的方法获得所有具有通式$Sr_{1-x}La_xTaO_{2-x}N_{1+x}$（钙钛矿结构）的氧化物－氮化物，当x 增大时，从橙色变化到红色。

实施例5

将$CaCl_2$和Ta_2O_5（摩尔比为4 ： 1 ）粉末状的混合物（其中$CaCl_2$同时作为待反应的金属氯化物和矿化物）按实施例1 相同的方法在氨气流的炉中于8 5 0 ℃下煅烧1 2 小时。获得黄绿色的氧化物－氮化物。

实施例6

将0 .2 8 8 2 g CaC_2O_4和0 .4 4 1 9 g Ta_2O_5的混合物与添加的0 . 5 g $CaCl_2$和2 g KCl 在球磨机中研磨3 0 分钟，使其均匀，接着在刚玉舟中在一个外部加热的反应器中、氨气流下（1 0 升/小时），8 0 0 ℃煅烧1 2 小时，反应产生黄绿色的氧化物－氮化物。

实施例7

按与实施例3相似的方法制备$Ca_{0.9}Ln_{0.1}Ta_{1.9}N_{1.1}$型的化合物。由图2 可得出结论，即按通常的方法确定的L *a *b *值是所采用的稀土金属化合物的函数。

实施例8

具有烧绿石结构的氧化物－氮化物:

将0.667g $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$，0.05g $CaCO_3$ 和0.442g Ta_2O_5 的的混合物与添加的1.5g $CaCl_2$ 在球磨机中研磨30分钟，使其均匀，接着将混合物在刚玉舟中在一个外部加热的反应管中、在KOH上干燥的氨气流（4升/小时）、900℃下煅烧10小时，反应产生具有式$Ca_{0.5}Sm_{1.5}Ta_2O_{5.5}N_{1.5}$的粉红色稍带褐色的氧化物－氮化物。过剩的$CaCl_2$ 通过用水反复冲洗除去。

实施例9

具有尖晶石结构的氧化物－氮化物：

将0.154g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，0.075g Ga_2O_3，0.75g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 的混合物与添加的1g $MgCl_2$ 在球磨机中研磨15分钟，使其均匀。接着将该混合物在刚玉舟中在一个外部加热的反应炉中、氨气流（12升/小时）、1200℃下煅烧12小时，反应产生具有式$Mg_{0.6}Ga_{0.4}Al_2O_{3.6}N_{0.4}$的灰黄色氧化物-氮化物。

实施例10

具有钾冰晶石结构的氧化物－氮化物：

将0.866g $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$，0.0799g TiO_2 和0.221g Ta_2O_5 的混合物与添加的1g NH_4Cl 和0.6g NaCl 在球磨机中研磨15分钟，使其均匀。接着将混合物在刚玉舟中在一个外部加热的反应管中、氨气流（10升/小时）、825℃下煅烧48小时，NH_4Cl / NaCl 熔融升华并反应产生具有式$La_2TiTaO_3N_3$ 的棕红色氧化物－氮化物。

实施例1 1

将具有通式$Ca_{1-x}La_xTaO_{2-x}N_{1+x}$的钙钛矿结构的四种氧化物－氮化物以足额（full strength）颜料的形式加入到PVC增塑溶胶中并用于检测颜色。为获得足额的颜料，将1 g 有关的氧化物－氮化物和3 g 的增塑溶胶在颜料研磨机中混合分散。采用滑动部件由糊生产0 .3 mm 厚的涂层。 在140 ℃下加热10 分钟产生胶凝。用分光光度计测定CIE 实验室体系 (DIN5033，第Ⅲ部分) 的三色激励值L *a *b *。 由下表可得到三色激励值和结构式中x 的值和塑料着色的颜色。

颜色	黄	橙	橙红	红
X	0.4	0.6	0.65	0.95
L*	64.76	52.20	40.58	26.25
a*	-6.29	19.8	30.13	35.71
b*	40.74	34.19	26.47	15.75

实施例1 2

按照式 (V) 具有钙钛矿结构的氧化物－氮化物:

将2 g $La(NO_3)_3$，0.5102 g Ta_2

O_5 和0．185g TiO_2 的混合物均化并在空气中于1000℃下煅烧12小时。接着将该混合物与添加的0．3g LiCl 在刚玉舟中在一个外部加热的反应管中、氨气流（15升/小时）、900℃下煅烧40小时，LiCl 熔融升华并反应产生棕红色的氧化物－氮化物，它具有式为 $La(Ti_{0.5}Ta_{0.5})O_{1.5}N_{1.5}$。

实施例13

按照式（V）具有钙钛矿结构的氧化物－氮化物：

将0．37g La_2O_3，0．22g Ta_2O_5 和0．21g HfO_2 的混合物均化，并在空气中于1200℃下煅烧48小时。接着将混合物与添加的0．2g LiCl 和0．2g KCl 在刚玉舟中在一个外部加热的反应管中、氨气流（15升/小时）、900℃下煅烧24小时，LiCl／KCl 熔融升华并反应产生具有式 $La(Ti_{0.5}Hf_{0.5})O_{1.5}N_{1.5}$ 的青棕色氧化物-氮化物。

说 明 书 附 图

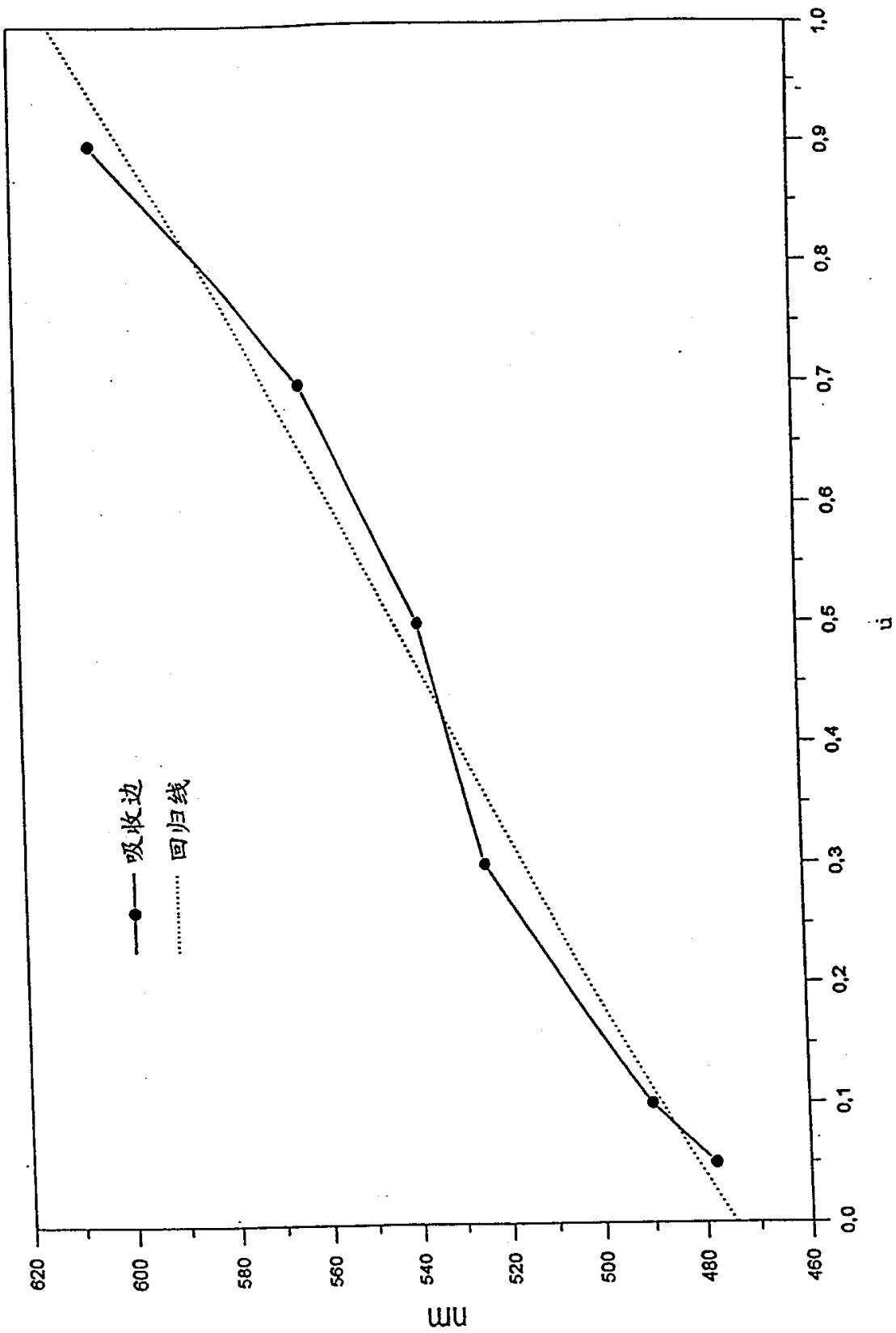

吸收边
回归线
nm
620
600
580
560
540
520
500
480
460
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0

图 1

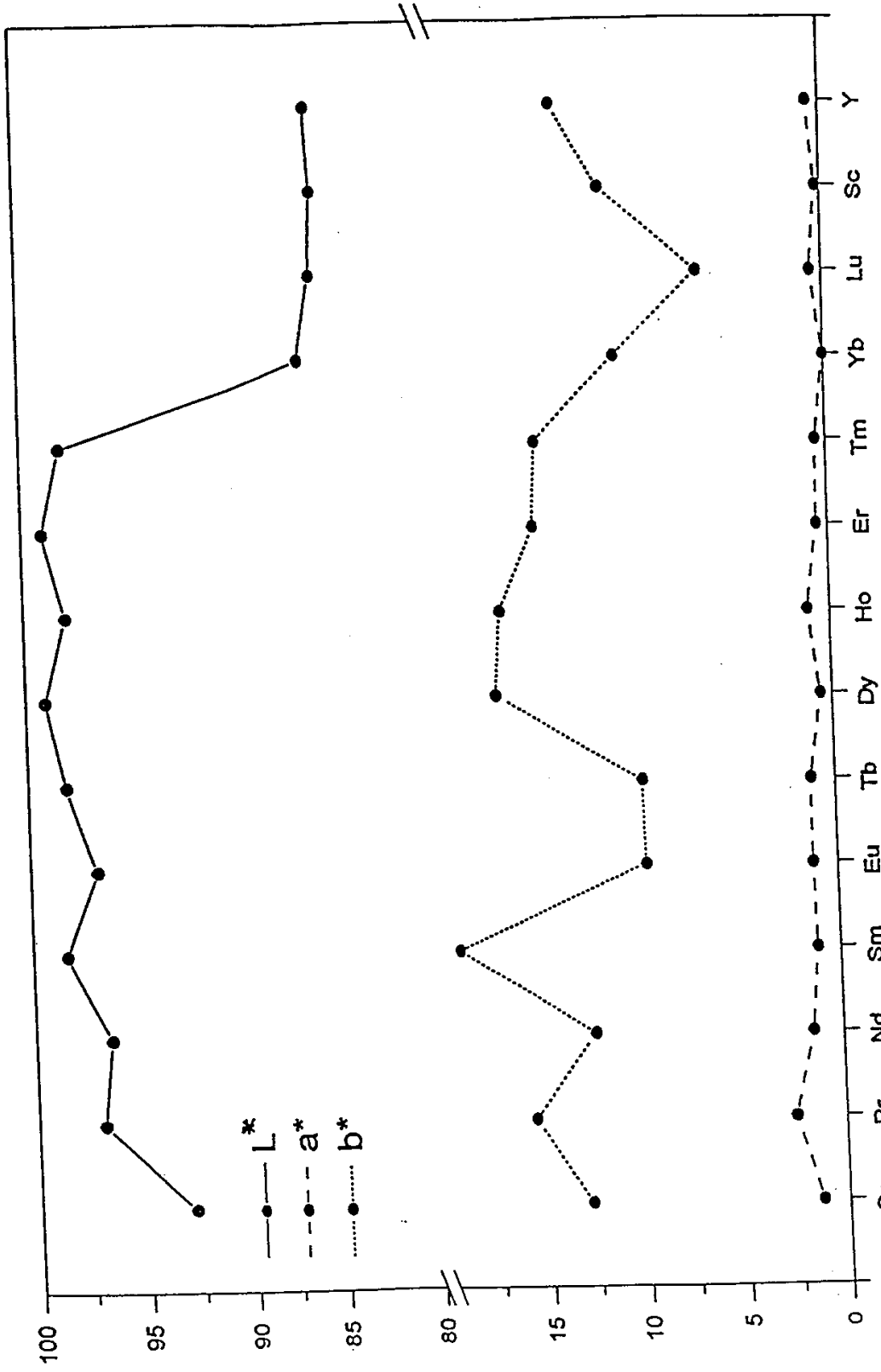


图 2

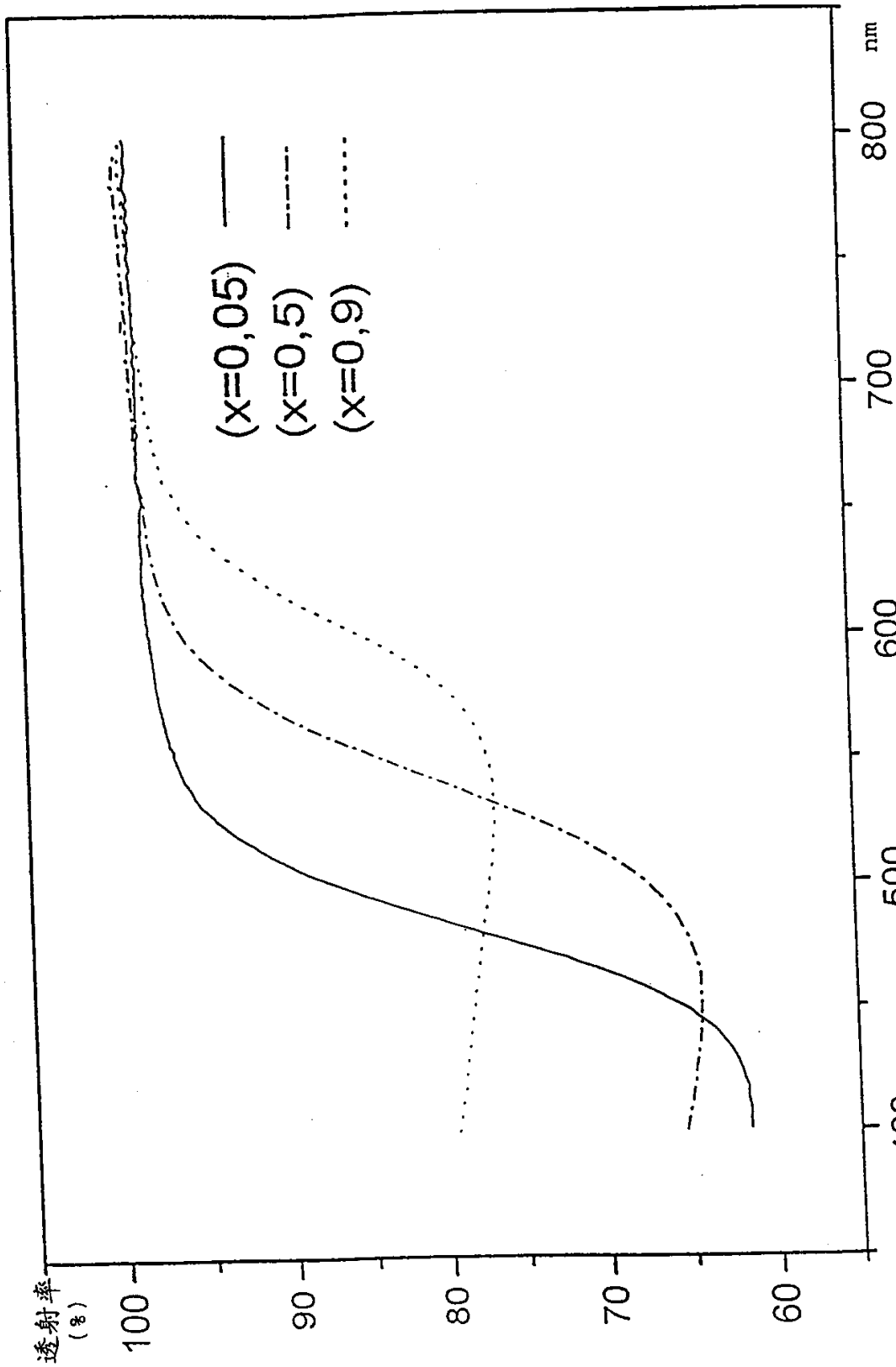


图 3