



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99801793.0

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1210229C

[22] 申请日 1999.9.9 [21] 申请号 99801793.0

[30] 优先权

[32] 1998.9.10 [33] DE [31] 19841321.1

[86] 国际申请 PCT/EP1999/006651 1999.9.9

[87] 国际公布 WO2000/015579 德 2000.3.23

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.8

[71] 专利权人 BK 吉乌里尼有限公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 T·斯塔福尔 T·克莱恩

J·斯特劳布 J·施米特胡森

审查员 王良荣

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 陶瓷表面着色的方法

[57] 摘要

借助于金属化合物水溶液使陶瓷着色的方法，其中所述金属化合物在陶瓷煅烧时产生可着色的颜料，其特征在于，通过将色料水溶液和镧系元素离子的溶液同时或先后涂覆在陶瓷表面层上，并且在溶剂干燥之后在 800 至 1400℃ 下煅烧陶瓷体，从而在陶瓷的表面层中形成由色料水溶液和镧系元素离子的水溶性化合物组成的混合相颜料。

1.借助于金属化合物的水溶液使陶瓷表面着色的方法,其中所述金属化合物在陶瓷煅烧时产生着色性的颜料,其特征在于,通过将色料水溶液和镧系元素离子的溶液同时或先后涂覆在陶瓷表面层上,并且在溶剂干燥之后在 800 至 1400℃下煅烧陶瓷体,从而在陶瓷的表面层中形成由色料水溶液和镧系元素离子的水溶性化合物组成的混合相颜料。

2.如权利要求 1 的方法,其特征在于,煅烧时间是 0.5 至 5 小时。

3.如权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,色料溶液包含 Fe-、Mo-、Mn-、Co-和 Cr-离子。

4.如权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,附加地包含一种在煅烧时形成 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 或 $ZrSiO_4$ 的化合物。

5.如根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,通过用一种溶液一次或多次浸渍并干燥,使各混合氧化物组分的浓度以表面层计为 1 至 10%。

6.如根据权利要求 5 的方法,其特征在于,通过用一种溶液一次或多次浸渍并干燥,使各混合氧化物组分的浓度以表面层计为 5%。

7.如权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,色料溶液包含 1 至 20 重量%的各种镧系元素化合物。

8.如权利要求 7 的方法,其特征在于,色料溶液包含 5 至 10 重量%的各种镧系元素化合物。

9.如权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,该色料溶液附加地包含矿化剂。

10.如权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,色料溶液附加地包含配合结合的钛。

陶瓷表面着色的方法

本发明涉及借助于在陶瓷煅烧时形成着色性颜料的金属化合物的水溶液使陶瓷表面着色的方法，在该方法中，通过将由色料水溶液和镧系元素离子的溶液同时或先后涂覆在陶瓷表面层上，并且在溶剂干燥之后煅烧陶瓷体，从而在陶瓷的表面层中形成由色料水溶液和镧系元素离子的水溶性化合物组成的混合相颜料。

为了使陶瓷材料着色，通常使用在 700 至 1400℃ 的常规煅烧温度下稳定的无机颜料。对此，在现有技术中特别地描述了铁、铬、锰的有色氧化物，Al、Ni、Cr、Zn、Co、Cu、Mn、Fe、U 和 V 的化合物的纯态或具有尖晶石结构的混合相，在无色的金红石宿主晶格如 TiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 ZrSiO_4 和 PbO_2 中带有能生色的阳离子的硅酸盐、亚硫化物和混合相。

同样，镧系元素的氧化物也可作为颜料使用。镧系元素是下面的元素钪、钇以及镧之后的从镧至镱的 14 个元素，作为氧化物，这些元素基本上是以化合价 3+ 存在的。它们在氧化阶段具有不同的颜色。例如 N_2O_3 是红-紫色或者 Pr_2O_3 是绿-黄色。与由其它过渡金属氧化物形成的颜色相比，镧系元素的氧化物本身具有更深的颜色。

已由 DE-19739124 已知，镧系元素的氧化物与胶体金一起用于使陶瓷呈紫色。这些氧化物通常是水不溶性的，并且作为颜料通过不同的方法涂覆在陶瓷体上。这些颜料基于可燃烧的载体材料，例如包含镧系元素的氧化物水合物 (Oxidhydrate) 和金化合物或胶体金的玻璃料。在该特定的方法中，使用元素钇、镧、铈和铈的氧化物水合物。

此外已知，通过加入少量过渡金属氧化物或镧系元素氧化物硅酸锆，可以形成鲜艳的彩色颜料。该颜料是通过氧化锆、硅酸盐和有色的金属氧化物在矿化物、优选碱金属卤化物、氟化物的存在下，在 800 至 1300℃ 下一起煅烧而获得的、根据选用的镧系元素制备黄色至紫色颜料 (s. Pajakoff 等人, Interceram 第 4 期, 1980, 488 - 489 页；

P. Kleinschmidt, 当代化学, 1986, 182 至 190 页)。

在 W097/08115 中描述了一种制备陶瓷涂层的涂覆方法和对此适合的涂覆粉末。该涂覆粉末是镧系元素的氧化物。这里描述的方法是, 使用对此适合的特定粘合剂, 使具有规定颗粒尺寸的氧化物粉末进行静电涂覆的方法。基底是所谓的可煅烧的基底, 其特别地可理解为可上釉的金属以及陶瓷材料, 例如玻璃、精细陶瓷(瓷器、骨灰瓷器或玻化瓷器)、建筑用陶瓷(瓦、地砖)以及卫生陶瓷和装饰陶瓷。该技术的优点在于, 采用粉末涂覆基底, 该粉末具有特别好的流动性, 即可以被液化。由于涂层粉末具有好的流动性, 在喷涂期间, 获得平滑的无波纹的基底表面在技术上是毫无问题的, 此外, 表面上相应的涂层深度是 100 至 700 微米。然而, 对这种表面进行后处理是不可能的。

业已已知, 产生颜色的金属化合物的溶液用于使陶瓷基底着色(Th. Staffel 等人 CFIDKG/通讯 4/93. 146-148 页)。这种溶液可以在印刷方法中涂覆, 也可以涂覆在粗陶瓷的规定表面上, 这里该溶液渗入表面中, 并且在干燥和煅烧之后获得与带色的金属氧化物混合的表面层。其优点是可以进行表面处理, 例如通过打磨使表面光滑, 而不会破坏图案。为了着红棕色, 例如使用铁化合物如柠檬酸铁, 为了着红色, 使用铁/锰化合物, 为了着蓝色使用钴化合物。为了获得玫瑰红色, 参见 DE-OS 195 46 325, 为了获得黑色, 参见 DE-OS 196 25 236。虽然按照这些方法有相对大的着色可能性, 且可提供较多的颜色数目, 但由于其限于氧化物着色而使颜色品种受到限制。

在 DE 197 01 080 C1 中描述了一种使陶瓷表面着色的方法, 其中在陶瓷体的表面层上形成一种作为宿主晶格的、由一种能结晶成尖晶石-或金红石晶格的无色金属氧化物形成的混合相颜料以及一种水溶液, 该水溶液含有一种能给宿主晶格着色的二价或三价的金属离子的可溶性化合物和一种用于电荷平衡的五价或六价金属离子的可溶性化合物, 其中或是将该无色的氧化物以细分散的形式加入到陶瓷体中, 且将水溶性色料溶液涂覆到表面层上, 或是使水溶性色料溶液与一种用于生成宿主晶格足够量的、能形成宿主晶格的金属离子的可溶性化合物混合, 且将该混

合物涂覆到陶瓷表面，经在 300 至 1400℃干燥掉陶瓷体上的溶剂后，将它烧制 0.5 至 5 小时。色料溶液是过渡金属的可溶性盐溶液。该方法的优点在于，可以在表面上完全均匀地并且局部限制在表面上涂覆（喷射、浸入等）色料溶液，这样产生的着色层的深度是 0.5 至 2 毫米。这样的深度允许通过打磨和抛光对陶瓷表面进行后加工，也可以形成某种表面图案，而不会失去色度。根据该方法获得的颜色一般是非常鲜艳的。该方法的缺陷是，对用于补充金红石晶格的混合组分的色料溶液存在限制。

采用上述方法，在无贵金属参与下不能获得黯淡的色调或色彩、光泽效果，或者仅形成颜色的细微差别。通常仅希望陶瓷基底具有某种亮度或者脱色，但是借助于这种着色方法不能实现这些。

因此，本发明的目的是寻找用于陶瓷表面的色料溶液，它拓宽了可供着色的选择。

此外，本发明的目的是寻找一种方法，借此可在陶瓷基底上形成色彩，或者使该基底增亮或脱色，而无需使用昂贵的静电颜料涂覆技术。

令人惊奇地发现，可以将陶瓷煅烧时形成着色颜料的金属混合物的溶液和镧系元素的盐涂覆在陶瓷表面，通过在 800 至 1400℃下煅烧，在陶瓷体表面层中产生混合相颜料，其具有不同于组分颜色的颜色。

色料溶液优选是包含过渡金属例如 Fe-、Mn-、Mo-、Co-、Cr-离子的溶液。

由这些盐形成的混合氧化物（它们的色度是非常强的）的色彩效应可以通过加入能形成无色晶格的添加剂来改变，这样可以形成其它的颜色，特别是色调，其有利地拓宽了用于陶瓷染色的已知颜色的品种。晶格特别是氧化物，如 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 或 $(Zr, Si)O_2$ 。即在色料溶液中附加地包含一种在煅烧时形成 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 或 $ZrSiO_4$ 的化合物。然后在陶瓷煅烧时形成混合氧化物，其中着色的金属和镧系元素嵌入晶格的晶格缺陷中，并使晶格着色，这里形成的颜色与纯金属氧化物的颜料有色差。

本发明的特征在于，通过将色料水溶液和镧系元素离子的溶液同时或先后涂覆在陶瓷表面上，并且在溶剂干燥之后在 800 至 1400℃下煅烧陶瓷体，从而在陶瓷的表面层中形成由色料水溶液和镧系元素离子的水溶性化合物组成的混合相颜料。

本发明的方法使着色性金属和镧系元素以及，如果需要，形成宿主晶格的盐的水溶液通过浸渍、喷涂或涂抹而涂覆在陶瓷基底上，在此通过一种溶液一次或多次浸渍并干燥，使各混合氧化物组分的浓度以表面

层计为 1 至 10%，优选为 5%。优选煅烧时间是 0.5 至 2.5 小时。

着色性组分可以使用所有的、通常可作为溶液涂覆以形成金属氧化物的化合物。为此优选使用含有机阴离子的水溶性盐。有利地是柠檬酸铁、碳酸锰和乙酸钴。镧系元素的水溶性盐优选使用乙酸盐、柠檬酸盐、草酸盐或乳酸盐。有时陶瓷体中包括的作为杂质的金属离子、特别是铁离子也起着着色性组分的作用，在配制待涂覆溶液时必须同时考虑这些离子。然而同样可以使用带无机阴离子的盐例如卤化物或硝酸盐，只要能够容忍与蒸发有关的缺陷。优选使用草酸根作为阴离子。该溶液包括 1 至 20，优选 5 至 10% 的着色性化合物。据此在色料溶液中可含有 1 至 20 重量%，优选 5 至 10 重量%的各种镧系元素化合物。

优选形成晶格的 Zr、Ti、Sn 化合物的盐也可以包含有机的、在煅烧时转化为 CO_2 和 H_2O 的阴离子，例如乙酸根、柠檬酸根、草酸根和乳酸根，其中优选形成复合物的、可以稳定水溶液中浓度高的阳离子的阴离子。

所述色料溶液附加地包含配合结合的钛，特别是草酸钛钾或二羟基-双（铵基乳酸根合）钛酸盐。

这样例如 Ti 与乳酸螯合成为最多含 8.2 重量%的 Ti 的水溶液是稳定的。氧化锆易于由稳定的乙酸锆获得，并且优选作为宿主晶格。宿主晶格或者以 2 至 10，特别是 5% 的量与粘土混合作为细研磨的粉末，或者作为溶液一次或多次涂覆在表面层上，并干燥，直至表面层上的浓度是 1 至 10，特别是 5%。

已经证实，在优选的锆宿主晶格下同时使用可溶性的钛-配合物盐作为颜色调节剂是非常有利的。

此外，值得注意的是，加入硝酸钾、氟化钠或类似的作为矿化剂的物质有助于在粘土基体中形成混合相颜料。混合相着色将通过这些添加剂而强化，可能是通过一种混合相在现有的宿主晶格上的增长而得到促进。

色料溶液通过喷雾、浸渍、涂绘、印刷等方式涂覆于那些待上色的表面部分，其中溶液按照已涂覆的量或多或少地渗入到陶瓷物质内。着色通常出现在深至 0.5 至 2 毫米的深度，以致或能够形成表面图案模型，或能通过研磨或抛光来进行加工处理。

通过烧制，金属化合物的有机配位体被烧掉或无机阴离子被蒸发，留下的金属氧化物置入陶瓷的硅酸盐相中，或形成在给定的宿主晶格中

的显色颜料。

按本发明形成的混合相颜料使得陶瓷表面的补充着色的色调谱拓得非常宽，且提供适应目的的数量众多的新色调。

下面的试验示例性地详细说明本发明的内容，但非旨在限制。“%”在所有溶液中表示 100 毫升溶液中颜料的重量（克），在颜料中表示重量 %。

I. 颜色测定:

得到的色调用 Minolta-Chroma-Meter CR200 评定，其中使用 CIE-Normlichtart (6774K)。在评定中采用 ISO-和 DIN-标准推荐的 L*a*b*-颜色系统。该 L*a*b*-颜色系统是一种彩料体，通过它设置三个轴。垂直轴为 L*-轴，并代表颜色的亮度。轴 a*和 b*被设置在水平面上(颜色范围)，其中 a*代表色调，b*代表饱和度。一种典型的柠檬黄的亮度例如为 L81.5；a*值约为 0，并有高的 b*值，它为 62.5。

II. 煅烧试验的结果

实施例 1: 镧系元素、锆和钴的组合

镧系元素作为乙酸盐以 20% 水溶液的形式使用（铈 9%）。锆作为乙酸盐以 40% 溶液的形式使用，并且钴作为氢氧化物以 73% 溶液使用（BK Giulini GmbH & Co.OHG 的 Merapon 2005®）。

每次使用下面的溶液喷涂白色瓷砖（10/10 厘米，来自厂商 Casalgrande, 白色煅烧型的）的 1/3:

- a) 下表中列出的镧系元素的溶液,
- b) 乙酸锆溶液, 随后涂覆镧系元素溶液,
- c) 乙酸锆溶液, 随后涂覆镧系元素和钴的混合物,
- d) 镧系元素和钴的溶液,
- e) 钴溶液,

干燥, 并在 600℃ 下煅烧 360 分钟, 在 1140℃ 下煅烧 60 分钟。

结果获得表 1 中给出的颜色。采用钴溶液着色只获得深灰色颜色。

表 1

	a	b	c	d	e
钐	无色	无色	淡蓝色	粉蓝色	深灰色
铈	无色	无色	淡蓝色	粉蓝色	深灰色
镨	无色	无色	淡蓝色	淡绿松石色	深灰色
铈	无色	无色	淡蓝色	淡绿松石色	深灰色
钕	无色	无色	淡蓝色	淡蓝色	深灰色

实施例 2: 加入颜料着色和溶液着色的对比

使用以乙酸盐的 40% 水溶液形式存在的镨，以氨碱柠檬酸的 5% 溶液形式存在的铁，Merapon[®] 2020，以碳酸锰的 5% 溶液存在的锰（Merapon[®] 1188），作为柠檬酸盐以 5.1% 溶液形式存在的铬与以 4.5% 溶液存在的柠檬酸铁（Merapon[®] 2009）以及作为乙酸盐以 20% 溶液存在的镧系元素（铈 9%）。添加作为乙酸盐以 5% 溶液形式存在的钙和镁。

使用镨溶液浸渍实施例 1 的白色瓷砖并干燥。之后喷涂常规盐的溶液混合物，干燥，如实施例 1 一样煅烧。SiO₂ 作为矿物组分包括在瓷砖中。作为比较，同时列举出在煅烧时相应原料产生的已知的颜料的颜色。对于所有的配方来说，它们明显不同于溶液着色。

表 2

		颜色(按文献)	在烘制后由溶液产生的颜色	注评
1	ZrO ₂ -SiO ₂ -CeO ₂ -Pr ₆ O ₁₁	黄-桔色	淡黄	Ce+Pr
2	ZrO ₂ -SiO ₂ -Pr ₆ O ₁₁ -MoO ₃	黄	蓝-灰	Pr+Mo
3	ZrO ₂ -SiO ₂ -Nd ₂ O ₃	玫瑰色-紫色	淡蓝	Nd
4	ZrO ₂ -SiO ₂ -Nd ₂ O ₃ -Pr ₆ O ₁₁	红-桔色	蓝-灰	Nd+Pr
5	ZrO ₂ -SiO ₂ -CeO ₂ -Er ₂ O ₃	玫瑰色-红色	米色-玫瑰色	Ce+Er

M=Merapon[®]

实施例 3: 在具有金红石结构的宿主晶格中形成同类异性物的混合相

在具有金红石晶格的宿主 ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$) 中, 以这样的量掺入与该结构中的化合物完全不一致的单个化合物 (寄主的晶格与宿主的晶格无相似性), 即宿主晶格中阳离子与阴离子的比例 1:2 不会发生改变。对添加的化合物而言, 掺杂物 (柠檬酸中溶解的镧系元素, 其含量是宿主的 33%) 和金属 (附加的已知着色性金属氧化物, 其含量是宿主的 10%) 之间是不同的。所有的组分聚集在溶液中, 并且涂覆在瓷砖上, 在瓷砖表面上包含以粘土物质计约 5% 的固体物质。然后在下面给出的煅烧工艺下干燥和煅烧。表 3 中的试验的颜色值描述在表 4 中。

在 5 克的称量下:	0.50 克金属
	3.38 克宿主
	1.12 克掺杂物

宿主: $\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$

掺杂物: 溶解在柠檬酸中的镧系元素化合物

作为金属 (这里: Fe=Merapon[®] 2020, Au=Targon[®] rosa)

以陶瓷的总量计 (在 ZrO_2 作为宿主的情况下是 5%, 10%, 50%)

煅烧工艺:

干燥: 20 分钟 (70℃)

加热: 95 分钟 (1220℃)

最终煅烧: 10 分钟 (1220℃)

冷却: 10 小时 (至 20℃)

冷却: 10 小时 (至 20℃)

表 4

着色值 (步骤 1.1)

	L	a	b	着色
1	85.97	+0.46	+5.13	白色
2	84.29	-0.02	+11.98	淡象牙色
3	84.20	+0.38	+10.24	淡象牙色
4	60.03	+21.86	+29.49	红-棕
5	80.30	+0.20	+17.57	象牙色
6	79.78	+1.12	+19.76	象牙色
7	87.44	+0.32	+5.41	白色
8	83.69	+0.58	+12.89	淡象牙色
9	84.78	+0.70	+10.27	淡象牙色
10	71.79	+11.70	+28.21	粉桔色
11	81.08	+0.41	+16.50	象牙色
12	78.71	+0.44	+19.67	象牙色
13	86.29	+0.09	+5.94	白色
14	83.92	+0.17	+12.88	象牙色
15	84.15	+0.54	+10.94	象牙色
16	66.76	+16.44	+29.28	粉桔色
17	81.05	+0.27	+17.72	象牙色
18	80.51	+1.01	+18.01	象牙色-黄

表 5

宿主

掺杂	Zr	Ti	Zr+Ti
Nd+Au	a	b	c
Nd+Fe	d	e	f
Er+Au	j	k	l
Er+Fe	m	n	o
Pr+Au	s	t	u
Pr+Fe	v	w	x

