



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105273484 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201510303212. 1

C09C 3/04(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 06. 04

(30) 优先权数据

14/296, 401 2014. 06. 04 US

(71) 申请人 费罗公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 汉斯彼得·莱切特

斯蒂芬·路德维格

特里·J·德特瑞

乔治·E·萨科斯克

(74) 专利代理机构 北京万慧达知识产权代理有

限公司 11111

代理人 李春晖 王蕊

(51) Int. Cl.

C09D 7/12(2006. 01)

C08K 9/00(2006. 01)

C08K 3/22(2006. 01)

C08K 3/26(2006. 01)

C09C 1/00(2006. 01)

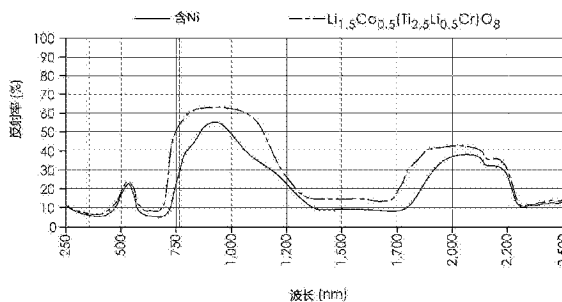
权利要求书3页 说明书19页 附图2页

(54) 发明名称

无镍绿色颜料

(57) 摘要

一种绿色颜料,是金属氧化物的混合物,该金属氧化物包括[124]尖晶石和[134]尖晶石,其中[124]尖晶石可含有一定的锂、钠、钴、锌、钙、镁、铜、钛、锰、锡和锆的组合物,且[134]尖晶石含有一定的锂、钠、铬、硼、铁、锰、铝、钛、锡和锆的组合物。该颜料不含镍。



1. 一种无镍绿色颜料,其包含第一和第二混合金属氧化物的固溶体,
 - a. 第一混合金属氧化物,其包含:
 - i. 至少一种元素 A,其选自锂和钠组成的群组,
 - ii. 至少一种元素 B,其选自钴、锌、钙、镁和铜组成的群组,
 - iii. 至少一种元素 D,其选自钛、锰、锡和锆组成的群组,和
 - b. 第二混合金属氧化物,其包含:
 - i. 至少一种元素 A,其选自锂和钠组成的群组,
 - ii. 至少一种元素 C,其选自铬、硼、铁、锰和铝组成的群组,和
 - iii. 至少一种元素 D,其选自钛、锰、锡和锆组成的群组,和
 - c. 无镍。
2. 根据权利要求 1 所述的无镍绿色颜料,其中第一混合金属氧化物是 [124] 尖晶石且其中第二混合金属氧化物是 [134] 尖晶石。
3. 根据权利要求 1 所述的无镍绿色颜料,其中第一混合金属氧化物具有的化学式为 $BA(D_3A)O_8$ 。
4. 根据权利要求 1 所述的无镍绿色颜料,其中第二混合金属氧化物具有的化学式为 $A_2(C_2D_2)O_8$ 。
5. 一种漆料或涂料,其包括根据权利要求 1 所述的无镍绿色颜料。
6. 根据权利要求 1 所述的无镍绿色颜料,其在 800-1000nm 的波长范围内具有至少 50% 的折射率。
7. 根据权利要求 1 所述的无镍绿色颜料,其根据 DIN EN71/3:2013 具有可滤取的镍小于 1ppm。
8. 一种制备无镍绿色颜料的方法,所述颜料包含第一和第二混合金属氧化物的固溶体,所述方法包含:
 - a. 混合颗粒:
 - i. 第一混合金属氧化物,其包含:
 1. 至少一种元素 A,其选自锂和钠组成的群组,
 2. 至少一种元素 B,其选自钴、锌、钙、镁和铜组成的群组,
 3. 至少一种元素 D,其选自钛、锰、锡和锆组成的群组,
 4. 无镍
 - 以及
 - ii. 第二混合金属氧化物,其包含:
 1. 至少一种元素 A,其选自锂和钠组成的群组,
 2. 至少一种元素 C,其选自铬、硼、铁、锰和铝组成的群组,
 3. 至少一种元素 D,其选自钛、锰、锡和锆组成的群组,
 4. 无镍
 - 以形成混合物,且
 - b. 在 800-1700°C 的温度下加热混合物 1-1000 分钟,以形成至少一种绿色颜料的颗粒和团聚体。
9. 根据权利要求 8 所述的方法,进一步包含在每分钟 1-50°C 的速率下冷却绿色颜料至

室温。

10. 根据权利要求 8 所述的方法,进一步包含使颜料的颗粒或团聚体的尺寸降低至 1-10 微米的 D_{50} 尺寸。

11. 根据权利要求 8 所述的方法,其中第一混合金属氧化物是 [124] 尖晶石且其中第二混合金属氧化物是 [134] 尖晶石。

12. 根据权利要求 8 所述的方法,其中第一混合金属氧化物具有的化学式为 $BA(D_3A)O_8$ 。

13. 根据权利要求 8 所述的方法,其中第二混合金属氧化物具有的化学式为 $A_2(C_2D_2)O_8$ 。

14. 一种向基质给予绿颜色的方法,所述方法包含:

- a. 应用至基质,并
- b. 烧结

无镍绿色颜料,其包含第一和第二混合金属氧化物的固溶体,

i. 第一混合金属氧化物,其包含:

1. 至少一种元素 A,其选自锂和钠组成的群组,
2. 至少一种元素 B,其选自钴、锌、钙、镁和铜组成的群组,
3. 至少一种元素 D,其选自钛、锰、锡和锆组成的群组,和
4. 无镍,

ii. 第二混合金属氧化物,其包含:

1. 至少一种元素 A,其选自锂和钠组成的群组,
2. 至少一种元素 C,其选自铬、硼、铁、锰和铝组成的群组,和
3. 至少一种元素 D,其选自钛、锰、锡和锆组成的群组,和
4. 无镍。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中第一混合金属氧化物是 [124] 尖晶石且其中第二混合金属氧化物是 [134] 尖晶石。

16. 根据权利要求 14 所述的方法,其中第一混合金属氧化物具有的化学式为 $BA(D_3A)O_8$ 。

17. 根据权利要求 14 所述的方法,其中第二混合金属氧化物具有的化学式为 $A_2(C_2D_2)O_8$ 。

18. 一种向塑料组合物给予绿颜色的方法,所述方法包含:熔融混合

- a. 塑料组合物,和
- b. 无镍绿色颜料,所述颜料包含第一和第二混合金属氧化物的固溶体,
 - i. 第一混合金属氧化物,其包含:
 1. 至少一种元素 A,其选自锂和钠组成的群组,
 2. 至少一种元素 B,其选自钴、锌、钙、镁和铜组成的群组,
 3. 至少一种元素 D,其选自钛、锰、锡和锆组成的群组,和
 4. 无镍,
 - ii. 第二混合金属氧化物,其包含:
 1. 至少一种元素 A,其选自锂和钠组成的群组,
 2. 至少一种元素 C,其选自铬、硼、铁、锰和铝组成的群组,
 3. 至少一种元素 D,其选自钛、锰、锡和锆组成的群组,和

4. 无镍。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中第一混合金属氧化物是 [124] 尖晶石且其中第二混合金属氧化物是 [134] 尖晶石。

20. 根据权利要求 18 所述的方法,其中第一混合金属氧化物具有的化学式为 $BA(D_3A)O_8$ 。

21. 根据权利要求 18 所述的方法,其中第二混合金属氧化物具有的化学式为 $A_2(C_2D_2)O_8$ 。

22. 根据权利要求 1 所述的无镍绿色颜料,其中颜料包括的第一混合金属氧化物选自 $CoLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $CoLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $CoLi(Mn_3Li)O_8$ 、 $CoLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $CoLi(Ge_3Li)O_8$ 、 $CoLi(Mn_3Na)O_8$ 、 $CoLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $CoLi(Ge_3Na)O_8$ 、 $CoLi(Sn_3Li)O_8$ 、 $CoLi(Sn_3Na)O_8$ 、 $CoNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $CoNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $CoNa(Mn_3Li)O_8$ 、 $CoNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $CoNa(Ge_3Li)O_8$ 、 $CoNa(Mn_3Na)O_8$ 、 $CoNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $CoNa(Ge_3Na)O_8$ 、 $CoNa(Sn_3Li)O_8$ 、 $CoNa(Sn_3Na)O_8$ 、 $ZnLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $ZnLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $ZnLi(Mn_3Li)O_8$ 、 $ZnLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $ZnLi(Ge_3Li)O_8$ 、 $ZnLi(Mn_3Na)O_8$ 、 $ZnLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $ZnLi(Ge_3Na)O_8$ 、 $ZnLi(Sn_3Li)O_8$ 、 $ZnLi(Sn_3Na)O_8$ 、 $ZnNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $ZnNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $ZnNa(Mn_3Li)O_8$ 、 $ZnNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $ZnNa(Ge_3Li)O_8$ 、 $ZnNa(Mn_3Na)O_8$ 、 $ZnNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $ZnNa(Ge_3Na)O_8$ 、 $ZnNa(Sn_3Li)O_8$ 、 $ZnNa(Sn_3Na)O_8$ 、 $CaLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $CaLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $CaLi(Mn_3Li)O_8$ 、 $CaLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $CaLi(Ge_3Li)O_8$ 、 $CaLi(Mn_3Na)O_8$ 、 $CaLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $CaLi(Ge_3Na)O_8$ 、 $CaLi(Sn_3Li)O_8$ 、 $CaLi(Sn_3Na)O_8$ 、 $CaNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $CaNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $CaNa(Mn_3Li)O_8$ 、 $CaNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $CaNa(Ge_3Li)O_8$ 、 $CaNa(Mn_3Na)O_8$ 、 $CaNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $CaNa(Ge_3Na)O_8$ 、 $CaNa(Sn_3Li)O_8$ 、 $CaNa(Sn_3Na)O_8$ 、 $MgLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $MgLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $MgLi(Mn_3Li)O_8$ 、 $MgLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $MgLi(Ge_3Li)O_8$ 、 $MgLi(Mn_3Na)O_8$ 、 $MgLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $MgLi(Ge_3Na)O_8$ 、 $MgLi(Sn_3Li)O_8$ 、 $MgLi(Sn_3Na)O_8$ 、 $MgNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $MgNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $MgNa(Mn_3Li)O_8$ 、 $MgNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $MgNa(Ge_3Li)O_8$ 、 $MgNa(Mn_3Na)O_8$ 、 $MgNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $MgNa(Ge_3Na)O_8$ 、 $MgNa(Sn_3Li)O_8$ 、 $MgNa(Sn_3Na)O_8$ 、 $CuLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $CuLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $CuLi(Mn_3Li)O_8$ 、 $CuLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $CuLi(Ge_3Li)O_8$ 、 $CuLi(Mn_3Na)O_8$ 、 $CuLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $CuLi(Ge_3Na)O_8$ 、 $CuLi(Sn_3Li)O_8$ 、 $CuLi(Sn_3Na)O_8$ 、 $CuNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $CuNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $CuNa(Mn_3Li)O_8$ 、 $CuNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $CuNa(Ge_3Li)O_8$ 、 $CuNa(Mn_3Na)O_8$ 、 $CuNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $CuNa(Ge_3Na)O_8$ 、 $CuNa(Sn_3Li)O_8$ 、 $CuNa(Sn_3Na)O_8$ 及其组合组成的群组。

23. 根据权利要求 1 或 22 所述的无镍绿色颜料,其中颜料包括的第二混合金属氧化物选自 $Li_2(Cr_2Ti_2)O_8$ 、 $Li_2(Cr_2Mn_2)O_8$ 、 $Li_2(Cr_2Sn_2)O_8$ 、 $Li_2(Cr_2Ge_2)O_8$ 、 $Li_2(B_2Ti_2)O_8$ 、 $Li_2(B_2Mn_2)O_8$ 、 $Li_2(B_2Sn_2)O_8$ 、 $Li_2(B_2Ge_2)O_8$ 、 $Li_2(Fe_2Ti_2)O_8$ 、 $Li_2(Fe_2Mn_2)O_8$ 、 $Li_2(Fe_2Sn_2)O_8$ 、 $Li_2(Fe_2Ge_2)O_8$ 、 $Li_2(Mn_2Ti_2)O_8$ 、 $Li_2(Mn_2Sn_2)O_8$ 、 $Li_2(Mn_2Ge_2)O_8$ 、 $Li_2(Al_2Ti_2)O_8$ 、 $Li_2(Al_2Mn_2)O_8$ 、 $Li_2(Al_2Sn_2)O_8$ 、 $Li_2(Al_2Ge_2)O_8$ 、 $Na_2(Cr_2Ti_2)O_8$ 、 $Na_2(Cr_2Mn_2)O_8$ 、 $Na_2(Cr_2Ge_2)O_8$ 、 $Na_2(Cr_2Sn_2)O_8$ 、 $Na_2(B_2Ti_2)O_8$ 、 $Na_2(B_2Mn_2)O_8$ 、 $Na_2(B_2Ge_2)O_8$ 、 $Na_2(B_2Sn_2)O_8$ 、 $Na_2(Fe_2Ti_2)O_8$ 、 $Na_2(Fe_2Mn_2)O_8$ 、 $Na_2(Fe_2Ge_2)O_8$ 、 $Na_2(Sn_2Mn_2)O_8$ 、 $Na_2(Mn_2Ti_2)O_8$ 、 $Na_2(Mn_2Ge_2)O_8$ 、 $Na_2(Al_2Ti_2)O_8$ 、 $Na_2(Al_2Mn_2)O_8$ 、 $Na_2(Al_2Sn_2)O_8$ 和 $Na_2(Al_2Ge_2)O_8$ 及其组合组成的群组。

无镍绿色颜料

技术领域

[0001] 本申请的主题涉及颜料组合物,以及制备颜料组合物的方法。

[0002] 本发明涉及一种不含任何形式的镍的绿色颜料及其制备方法。该颜料是金属氧化物的固溶体,该金属氧化物包括 [124] 尖晶石和 [134] 尖晶石,其中 [124] 尖晶石可含有一定的锂、钠、钴、锌、钙、镁、铜、钛、锰、锡和锆的组合物,且 [134] 尖晶石可含有一定的锂、钠、铬、硼、铁、锰、铝、钛、锡和锆的组合物。

[0003] 该绿色颜料产生的颜色与含镍绿色颜料产生的颜色相似,且具有高色彩角和高 TRS(总日光反射率)。

背景技术

[0004] 颜料广泛用于多种应用中,例如涂料、油墨、塑料、橡胶、陶瓷、釉料和玻璃。使用无机颜料有多种理由。这些理由是颜料的色彩性能、它们的可见性以及紫外线 (UV) 和红外线 (IR) 的反射率特征,它们的耐光性和它们的耐高温性。当被上色的物品在高温下生产时,耐高温性是必要的。

[0005] 颜料表现出一定的颜色,因为它们选择性地反射和吸收一定波长的光。白光是基本等于整个可见光谱的混合。当白光遇到着色颜料,由于一些波长与颜料的电子结构相互作用,因此被吸收。这些相互作用由颜料的化学性质和晶体结构确定。没有被吸收的波长反射至观察者,且该反射的可见光谱产生了颜色的外观。例如,深蓝色反射蓝光(通常波长为 400-500 纳米之间),且吸收其他波长的可见光。

[0006] 颜料的外观也取决于光源的光谱。太阳光具有高色温和相当统一的光谱,且认为太阳光是白光的标准。人造光源,包括荧光灯,经常在它们光谱的一些区域具有高峰,且在其它区域具有低谷。在这些情况下观察,颜料可表现出不同的颜色。

发明内容

[0007] 下文显示了本发明的简单概括,用于提供本发明一些方面的基本理解。这些概括不是本发明的广泛综述。其既不用于识别本发明的关键或重要元素,也不是本发明范围的描述。其目的仅在于以简化的方式显示本发明的一些概念,作为下文呈现的更详细描述的前奏。

[0008] 绿颜色空间中的无机颜料是尖晶石 $Ti(Co_x, Ni_y, Zn_z)O_8(x+y+z = 2)$ 。该化合物的缺点是镍容易滤出,导致这种颜料贴上了有毒的标签。

[0009] 此外,蓝绿色空间中,已知 $CoLi(Ti_3Li)O_8$ 作为颜料,但其在色空间上更接近蓝色而不是绿色。

[0010] 因此,需要在绿色空间中改进无镍颜料。

[0011] 为了达到上文提及的以及相关的目的,本发明则包含下文充分描述且在权利要求中特别指出的特征。下文的说明书和附图详细说明了本发明的说明性实施方案。然而,这些实施方案表示了其中能够使用本发明原则的多种方式中的几种。从本发明下文的详细描

述中,结合附图考虑,本发明的其它目的、优点和新的特征将变得明显。

附图说明

[0012] 图 1 显示了本发明 $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{Ti}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{Cr})\text{O}_8$ 的和费罗公司传统含镍绿色原料 (B03433) 的 UV-VIS-NIR 光谱。

[0013] 图 2 是来自实施例 6 的在 800 °C 下煅烧 4h 和在 1200 °C 下煅烧 12h 的 $\text{Li}_2\text{Co}(\text{Ti}_5\text{Li}_2\text{Cr}_2)\text{O}_{16}$ 的 UV-VIS-NIR 光谱。

[0014] 在 800 °C 下煅烧 4h 的化合物的总日光反射率 (TSR) (在黑色上) 是 32, 而在 1200 °C 下煅烧 12h 的化合物的是 37。TSR 根据 ASTM E903 测量, 其基于标准参照频谱照射度 ASTM G173 计算。

[0015] 图 3 是来自实施例 9 的 $\text{CoNa}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ 的 UV-VIS-NIR 光谱。

[0016] 所述化合物的测量的 TSR (在黑色上) 是 25。TSR 根据 ASTM E903 测量, 其基于标准参照频谱照射度 ASTM G173 计算。

具体实施方式

[0017] 通过蓝绿色 $\text{CoLi}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ 组合物的变化改变该蓝绿色 $\text{CoLi}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ 的组合物, 本文的发明人系统的致力于发展更绿的无镍无机颜料。 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Li}^{\text{I}}(\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Li}^{\text{I}})\text{O}_8$ 可以描述为来自相关金属氧化态的 [124] 尖晶石。尖晶石的通式是 $\text{A}_2(\text{B}_4)\text{O}_8$, 其中阳离子 A 是四面体配位的形式, 且阳离子 B 是八面体配位的形式。通过改变此化合物中的 Li 和 Co 之比可以改变色泽, 但颜色依然在蓝绿色 (浅蓝色) 的颜色范围内, 例如 $\text{CoLi}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ 至 $\text{Co}_{1.5}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ 。

[0018] 即使元素之比不完全符合理论的组合物, 尖晶石结构仍然保持如此。在此情况下, 通过产生阳离子或阴离子空缺保持电中性。这些空缺也影响尖晶石的颜色。发明人已经发现, 通过降低 $\text{CoLi}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ 中 Li 含量 0.5mol 至 $\text{CoLi}_{0.5}\text{Me}_{0.5}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ (其中 Me 是单价的金属或类金属), 颜色转换至更绿的颜色空间。

[0019] 也可能将其他元素并入相同的 [124] 尖晶石结构中, 例如用 Cu、Zn、Mg 和 Ca 代替 Co 或 Li, 在尖晶石的 A 位置的这样的元素交换获得多种颜色: $\text{CoCu}_{0.5}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ (深灰色), $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Li}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ (浅蓝绿色), $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Li}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ (浅蓝绿色), $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ (深绿灰色), $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Li}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ (浅蓝绿色)。然而, 这样的尝试依然不能将颜色转换到含 Ni 系列 $\text{Ti}(\text{Co}_x, \text{Ni}_y, \text{Zn}_z)\text{O}_8$ 的颜色空间。

[0020] 除了 [124] 尖晶石, 通式为 $\text{A}^{\text{I}}(\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{IV}})\text{O}_8$ 的 [134] 尖晶石也有可能, 例如: LiAlMnO_8 、 LiFeTiO_8 或 LiCrTiO_8 。刚刚提及的是暗黄色。

[0021] 发明人发现后者化合物 (也可以写作 $\text{Li}_2(\text{Cr}_2\text{Ti}_2)\text{O}_8$) 能够用于与蓝绿色 [124] 尖晶石 $\text{CoLi}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ 以任意比例形成固溶体。例如 1:1 固溶体: $\text{Li}_2(\text{Cr}_2\text{Ti}_2)\text{O}_8 + \text{CoLi}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8 \rightarrow \text{Li}_3\text{Co}(\text{Ti}_5\text{LiCr}_2)\text{O}_{16} = \text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{Ti}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{Cr})\text{O}_8$ 。

[0022] 这些刚刚提及的化合物是令人关注的, 因为其颜色接近含镍的 $\text{Ti}(\text{Co}_x, \text{Ni}_y, \text{Zn}_z)\text{O}_4$, 其中 $x+y+z = 2$ 。

[0023] 费罗公司的标准含镍颜料 $\text{Ti}(\text{Co}_x, \text{Ni}_y, \text{Zn}_z)\text{O}_8 (x+y+z = 2)$, 称为 B03433, 具有色彩角为 150.6° , 而化合物 $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{Ti}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{Cr})\text{O}_8$ 具有色彩角为 150.9° 。因此 $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{Ti}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{Cr})\text{O}_8$ 是对于 B03433 接近完美的无镍替代物。[124] 尖晶石 $\text{CoLi}(\text{Ti}_3\text{Li})$

O_8 和 $[134]Li_2(Cr_2Ti_2)O_8$ 尖晶石的固溶体沿着的费罗公司的 B03433 生产无镍的更绿颜色。

[0024] 因此,本发明的实施方案是一种无镍绿色颜料,其包含第一和第二混合金属氧化物的固溶体,(a) 第一混合金属氧化物,包含:(i) 至少一种元素 A,所述元素 A 选自锂和钠组成的群组,(ii) 至少一种元素 B,所述元素 B 选自钴、锌、钙、镁和铜组成的群组,和 (iii) 至少一种元素 D,所述元素 D 选自钛、锰、锡和锆组成的群组,和 (b) 第二混合金属氧化物,包含:(i) 至少一种元素 A,所述元素 A 选自锂和钠组成的群组,(ii) 至少一种元素 C,所述元素 C 选自铬、硼、铁、锰和铝组成的群组,和 (iii) 至少一种元素 D,所述元素 D 选自钛、锰和锆组成的群组,和 (c) 无镍。

[0025] 因此,本发明的实施方案是包含 (a) [124] 尖晶石和 (b) [134] 尖晶石的固溶体的颜料,[124] 尖晶石具有化学式为 $AB(D_3A)O_8$,其中 A 选自 Li 和 Na 组成的群组;其中 B 选自 Co、Zn、Ca、Mg 和 Cu 组成的群组;和 D 选自 Ti、Mn、Sn 和 Ge 组成的群组,[134] 尖晶石具有化学式为 $A_2(C_2D_2)O_8$ 其中 A 选自 Li 和 Na 组成的群组;C 选自 Cr、B、Fe 和 Mn 组成的群组,且 D 选自 Ti、Mn、Sn 和 Ge 组成的群组,其中颜料显示的色彩角在 $120-180^\circ$ 之间。

[0026] 本发明的实施方案是一种生产无镍绿色颜料的方法,所述颜料包含第一和第二混合金属氧化物的固溶体,所述方法包含:(a) 第一混合金属氧化物和第二混合金属氧化物的混合颗粒,(i) 第一混合金属氧化物包含:(1) 至少一种元素 A,所述元素 A 选自锂和钠组成的群组,(2) 至少一种元素 B,所述元素 B 选自钴、锌、钙、镁和铜组成的群组,(3) 至少一种元素 D,所述元素 D 选自钛、锰、锡和锆组成的群组,(4) 无镍,(ii) 第二混合金属氧化物包含:(1) 至少一种元素 A,所述元素 A 选自锂和钠组成的群组,(2) 至少一种元素 C,所述元素 C 选自铬、硼、铁、锰和铝组成的群组,和 (3) 至少一种元素 D,所述元素 D 选自钛、锰、锡和锆组成的群组,和 (4) 无镍,以形成混合物,(b) 在 $800-1700^\circ C$ 的温度下加热混合物 1-1000 分钟,以形成至少一种绿色颜料的颗粒和团聚体。

[0027] 本发明的实施方案是一种向基质给予绿颜色的方法,所述方法包含:(a) 应用至基质,(b) 烧结无镍绿色颜料,所述颜料包含第一和第二混合金属氧化物的固溶体,(i) 第一混合金属氧化物,包含 (1) 至少一种元素 A,所述元素 A 选自锂和钠组成的群组,(2) 至少一种元素 B,所述元素 B 选自钴、锌、钙、镁和铜组成的群组,(3) 至少一种元素 D,所述元素 D 选自钛、锰、锡和锆组成的群组,和 (4) 无镍,(ii) 第二混合金属氧化物,包含 (1) 至少一种元素 A,所述元素 A 选自锂和钠组成的群组,(2) 至少一种元素 C,所述元素 C 选自铬、硼、铁、锰和铝组成的群组,和 (3) 至少一种元素 D,所述元素 D 选自钛、锰、锡和锆组成的群组,和 (4) 无镍。

[0028] 本发明的实施方案是一种向塑料组合物给予绿颜色的方法,所述方法包含:熔融共混 (a) 塑料组合物和 (b) 无镍绿色颜料,其包含第一和第二混合金属氧化物的固溶体,(i) 第一混合金属氧化物,所述第一混合金属氧化物包含:(1) 至少一种元素 A,所述元素 A 选自锂和钠组成的群组,(2) 至少一种元素 B,所述元素 B 选自钴、锌、钙、镁和铜组成的群组,(3) 至少一种元素 D,所述元素 D 选自钛、锰、锡和锆组成的群组,和 (4) 无镍,(ii) 第二混合金属氧化物,所述第二混合金属氧化物包含:(1) 至少一种元素 A,所述元素 A 选自锂和钠组成的群组,(2) 至少一种元素 C,所述元素 C 选自铬、硼、铁、锰和铝组成的群组,(3) 至少一种元素 D,所述元素 D 选自钛、锰、锡和锆组成的群组,和 (4) 无镍。

[0029] 本主题的颜料组合物是 [124] 尖晶石和 [134] 尖晶石的固溶体。在一个实施方

案中, [124] 尖晶石具有的化学式是 $BA(D_3A)O_8$ 。在一个实施方案中, [134] 尖晶石具有的化学式是 $A_2(C_2D_2)O_8$ 。在一个实施方案中, [124] 尖晶石具有的化学式是 $BA(D_3A)O_8$ 且 [134] 尖晶石具有的化学式是 $A_2(C_2D_2)O_8$ 。在一个实施方案中, [124] 尖晶石具有的化学式选自 $(Co, Zn, Ca, Mg, Cu)(Li, Na)[(Ti, Mn, Sn, Ge)_3(Li, Na)]O_8$ 、 $CoLi(Ti_3Li)O_8$ 和 $Co_{(1-x)}Zn_xLi(Ti_3Li)O_8$ 组成的群组, 其中 x 是 0 至 1。在一个实施方案中, [134] 尖晶石具有的化学式是 $(Li, Na)[(Cr, B, Fe, Mn, Al)_2(Ti, Mn, Sn, Ge)_2]O_8$ 。在一个实施方案中, [124] 尖晶石具有的化学式选自 $(Co, Zn, Ca, Mg, Cu)(Li, Na)[(Ti, Mn, Sn, Ge)_3(Li, Na)]O_8$ 、 $CoLi(Ti_3Li)O_8$ 和 $Co_{(1-x)}Zn_xLi(Ti_3Li)O_8$ 其中 x 是 0 至 1 且 [134] 尖晶石具有的化学式是 $(Li, Na)[(Cr, B, Fe, Mn, Al)_2(Ti, Mn, Sn, Ge)_2]O_8$ 。

[0030] 在一个优选的实施方案中, [134] 尖晶石具有的分子式是 $Li_2(Cr_2Ti_2)O_8$ 。

[0031] 在本发明任意实施方案中, 颜料可包括的第一混合金属氧化物选自 $CoLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $CoLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $CoLi(Mn_3Li)O_8$ 、 $CoLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $CoLi(Ge_3Li)O_8$ 、 $CoLi(Mn_3Na)O_8$ 、 $CoLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $CoLi(Ge_3Na)O_8$ 、 $CoLi(Sn_3Li)O_8$ 、 $CoLi(Sn_3Na)O_8$ 、 $CoNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $CoNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $CoNa(Mn_3Li)O_8$ 、 $CoNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $CoNa(Ge_3Li)O_8$ 、 $CoNa(Mn_3Na)O_8$ 、 $CoNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $CoNa(Ge_3Na)O_8$ 、 $CoNa(Sn_3Li)O_8$ 、 $CoNa(Sn_3Na)O_8$ 、 $ZnLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $ZnLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $ZnLi(Mn_3Li)O_8$ 、 $ZnLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $ZnLi(Ge_3Li)O_8$ 、 $ZnLi(Mn_3Na)O_8$ 、 $ZnLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $ZnLi(Ge_3Na)O_8$ 、 $ZnLi(Sn_3Li)O_8$ 、 $ZnLi(Sn_3Na)O_8$ 、 $ZnNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $ZnNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $ZnNa(Mn_3Li)O_8$ 、 $ZnNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $ZnNa(Ge_3Li)O_8$ 、 $ZnNa(Mn_3Na)O_8$ 、 $ZnNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $ZnNa(Ge_3Na)O_8$ 、 $ZnNa(Sn_3Li)O_8$ 、 $ZnNa(Sn_3Na)O_8$ 、 $CaLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $CaLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $CaLi(Mn_3Li)O_8$ 、 $CaLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $CaLi(Ge_3Li)O_8$ 、 $CaLi(Mn_3Na)O_8$ 、 $CaLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $CaLi(Ge_3Na)O_8$ 、 $CaLi(Sn_3Li)O_8$ 、 $CaLi(Sn_3Na)O_8$ 、 $CaNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $CaNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $CaNa(Mn_3Li)O_8$ 、 $CaNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $CaNa(Ge_3Li)O_8$ 、 $CaNa(Mn_3Na)O_8$ 、 $CaNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $CaNa(Ge_3Na)O_8$ 、 $CaNa(Sn_3Li)O_8$ 、 $CaNa(Sn_3Na)O_8$ 、 $MgLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $MgLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $MgLi(Mn_3Li)O_8$ 、 $MgLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $MgLi(Ge_3Li)O_8$ 、 $MgLi(Mn_3Na)O_8$ 、 $MgLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $MgLi(Ge_3Na)O_8$ 、 $MgLi(Sn_3Li)O_8$ 、 $MgLi(Sn_3Na)O_8$ 、 $MgNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $MgNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $MgNa(Mn_3Li)O_8$ 、 $MgNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $MgNa(Ge_3Li)O_8$ 、 $MgNa(Mn_3Na)O_8$ 、 $MgNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $MgNa(Ge_3Na)O_8$ 、 $MgNa(Sn_3Li)O_8$ 、 $MgNa(Sn_3Na)O_8$ 、 $CuLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $CuLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $CuLi(Mn_3Li)O_8$ 、 $CuLi(Ti_3Li)O_8$ 、 $CuLi(Ge_3Li)O_8$ 、 $CuLi(Mn_3Na)O_8$ 、 $CuLi(Ti_3Na)O_8$ 、 $CuLi(Ge_3Na)O_8$ 、 $CuLi(Sn_3Li)O_8$ 、 $CuLi(Sn_3Na)O_8$ 、 $CuNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $CuNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $CuNa(Mn_3Li)O_8$ 、 $CuNa(Ti_3Li)O_8$ 、 $CuNa(Ge_3Li)O_8$ 、 $CuNa(Mn_3Na)O_8$ 、 $CuNa(Ti_3Na)O_8$ 、 $CuNa(Ge_3Na)O_8$ 、 $CuNa(Sn_3Li)O_8$ 、 $CuNa(Sn_3Na)O_8$ 及其组合组成的群组。

[0032] 在本发明任意的实施方案中, 颜料可包括的第二混合金属氧化物选自 $Li_2(Cr_2Ti_2)O_8$ 、 $Li_2(Cr_2Mn_2)O_8$ 、 $Li_2(Cr_2Sn_2)O_8$ 、 $Li_2(Cr_2Ge_2)O_8$ 、 $Li_2(B_2Ti_2)O_8$ 、 $Li_2(B_2Mn_2)O_8$ 、 $Li_2(B_2Sn_2)O_8$ 、 $Li_2(B_2Ge_2)O_8$ 、 $Li_2(Fe_2Ti_2)O_8$ 、 $Li_2(Fe_2Mn_2)O_8$ 、 $Li_2(Fe_2Sn_2)O_8$ 、 $Li_2(Fe_2Ge_2)O_8$ 、 $Li_2(Mn_2Ti_2)O_8$ 、 $Li_2(Mn_2Sn_2)O_8$ 、 $Li_2(Mn_2Ge_2)O_8$ 、 $Li_2(Al_2Ti_2)O_8$ 、 $Li_2(Al_2Mn_2)O_8$ 、 $Li_2(Al_2Sn_2)O_8$ 、 $Li_2(Al_2Ge_2)O_8$ 、 $Na_2(Cr_2Ti_2)O_8$ 、 $Na_2(Cr_2Mn_2)O_8$ 、 $Na_2(Cr_2Ge_2)O_8$ 、 $Na_2(Cr_2Sn_2)O_8$ 、 $Na_2(B_2Ti_2)O_8$ 、 $Na_2(B_2Mn_2)O_8$ 、 $Na_2(B_2Ge_2)O_8$ 、 $Na_2(B_2Sn_2)O_8$ 、 $Na_2(Fe_2Ti_2)O_8$ 、 $Na_2(Fe_2Mn_2)O_8$ 、 $Na_2(Fe_2Ge_2)O_8$ 、 $Na_2(Sn_2Mn_2)O_8$ 、 $Na_2(Mn_2Ti_2)O_8$ 、 $Na_2(Mn_2Ge_2)O_8$ 、 $Na_2(Al_2Ti_2)O_8$ 、 $Na_2(Al_2Mn_2)O_8$ 、 $Na_2(Al_2Sn_2)O_8$ 和 $Na_2(Al_2Ge_2)O_8$ 及其组合组成的群组。

[0033] 前述两个段落中的 [124] 和 [134] 尖晶石可以以任意的摩尔比结合, 例如 100:1

至 1:100, 50:1 至 1:50, 25:1 至 1:25, 或 10:1 至 1:10, 或它们之间的值。该值可以根据如化学式 $BA(D_3A)_8$ 或 $A_2(C_2D_2)_8$ 所述中的元素 A 计算。

[0034] 同时本发明的颜料不包括任意有意添加的镍, 有可能在本发明的产品颜料中发现残余的镍。这些镍可以与用于本发明颜料的其它过渡金属例如钴、锰、铁、锌等结合而天然的存在。不论如何, 不考虑来源, 在一个实施方案中, 当根据 DIN EN71/3:2013 测量时, 本发明的颜料具有可滤取的镍低于 100ppm, 优选低于 10ppm, 更优选低于 1ppm。

[0035] 颜料处理

[0036] 最终的混合尖晶石通过结合并煅烧适当比例的反应化合物, 通常为含有关注的金属的盐来形成。例如碳酸盐、硝酸盐、草酸盐、磷酸盐、氢氧化物、氟化物、硼酸盐、硼酸、金属有机化合物(例如醇盐、乙醇盐、甲醇盐、丙醇盐、丁醇盐、戊醇盐等), 这些盐包括一种或一种以上涉及的金属(或类金属), 即 Co、Zn、Ca、Mg、Cu、Li、Na、Ti、Mn、Sn、Ge、Cr、B、Fe、Mn 和 Al。前述句子用于公开所述的金属(类金属)与各种列举的可能的阴离子的各种可能的结合。混合物在 700-1700°C, 优选 800-1700°C, 优选 700-1500°C, 更优选 800-1100°C 下煅烧 1-10000 分钟, 优选 1-1000 分钟, 更优选 1-100 分钟, 且研磨到期望的粒径, 例如 0.001-50 微米, 0.01-40 微米, 0.1-25 微米, 或 1-10 微米。本文公开的任意煅烧和研磨操作可以在前述句子中提到的时间、温度下进行并实现前述句子中提到粒径。更优选地, 在 800-1000°C 下煅烧 60-360 分钟。

[0037] 在本发明的方法中, 煅烧过的颜料可以, 例如以每分钟 1-50°C 的速率冷却至室温。煅烧过的颜料颗粒可以例如通过研磨降低粒径至 D_{50} 粒径为 1-10 微米。

[0038] 盐(碳酸盐、硝酸盐、草酸盐等)的初始颗粒可以是任意尺寸, 但是为了提高反应性并降低处理时间和成本, 优选具有 D_{90} 粒径小于 20 微米, 更优选小于 10 微米, 再更优选小于 6 微米, 且甚至更优选小于 5 微米。

[0039] 在某些实施方案中, 可以以 0.01-10wt%, 优选 0.01-5wt% 的原料混合物的量添加一种或多于一种的矿化剂, 例如 NaCl、LiF、 Na_2SiF_6 、 $Na_3(AlF_6)$ 、KCl、 NH_4Cl 、 BaF_2 、 CaF_2 、 H_3BO_3 以及其它, 以助于形成期望的尖晶石。

[0040] 应用。本发明的颜料可以用于向漆料(和其它涂料)、可硬化的涂料(例如辐射可硬化的)、屋顶产品例如屋面瓦、油墨、塑料、橡胶、陶瓷、釉、和玻璃上给予颜色。能够使用根据本发明的绿色颜料着色和标记的塑料或橡胶基质组合物可以基于天然或合成的聚材料。可以使用卤化聚合物。实例包括天然树脂、橡胶、氯代橡胶、酪蛋白、油改性的醇酸树脂、纤维胶、醋酸纤维素、丙酸纤维素、乙酰丁酸纤维素、硝化纤维、或其他醚或酯的纤维素。热固性或热塑性塑料中通过聚合、加聚或缩聚生产的合成有机聚合物也可以被本发明着色。实例是聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯腈、聚丙烯酸、其它聚烯烃和取代的聚烯烃、以及甲基丙烯酸酯、丁二烯、以及上述提及的化合物的共聚物。加聚和缩聚树脂的实例是甲醛与酚类、酚醛树脂、尿素、硫脲、和三聚氰胺、氨基树脂、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯和 / 或聚硅酮的缩聚产物。这些聚合物可以单独存在或作为塑料材料的混合物存在或纤维中熔纺丝存在。它们也可以作为成膜剂或粘合剂溶解, 用于假漆、涂料或印刷油墨例如亚麻籽油、硝化纤维、三聚氰胺树脂、丙烯酸树脂、脲甲醛树脂等。本发明绿色颜料和化合物在其它涂料和材料(例如碳碳复合材料)中的颜料用途也可以提供关于 IR 反射率的优势。本发明的实施方案也可以预期为, 塑性体例如含有颜料的基

质（例如乙烯基壁板）和 / 或任意基质（玻璃、陶瓷、金属、塑料、复合材料），其上具有有机漆料或涂料，这些有机漆料或涂料可含有或使用本发明的绿色颜料，具有例如高对比激光标志性、电子性能、或低生热性能等性能。本发明的实施方案是至少部分地用权利要求 1 的无镍绿色颜料涂覆的金属或玻璃基质。

[0041] 可硬化的涂料。典型的有用的热塑性聚合物包括聚烯烃，例如聚乙烯和聚丙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚砜、聚酰亚胺、聚酰胺、聚氨酯、丙烯酸树脂、苯乙烯丙烯酸树脂、聚氯乙烯等。对于一定的高固态应用，热塑性聚合物具有的数平均分子量小于 35000，和任选小于约 20000，和任选小于 10000，当溶于适量不饱和单体、低聚物或反应物时，将提供相对低粘度的溶液。热塑性丙烯酸聚合物通常用于提供有利的成本和性能特征，且通过本领域已知的方法，例如丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸单体在适当的溶剂或稀释剂中溶液聚合，来方便的制备。

[0042] 本发明的实施方案是漆料或涂料，其包含通过本文公开的任意方法制备的颜料，根据 ASTM E903，基于标准参照频谱照射度 ASTM G173 计算，其中漆料或涂料显示在黑色上的总日光反射率至少为 15% 和优选至少为 20%。

[0043] 本发明的实施方案是漆料或涂料，其包含本文别处公开的颜料，根据 ASTM E903，基于标准参照频谱照射度 ASTM G173 计算，其中漆料或涂料显示在黑色上的总日光反射率至少为 15% 和优选至少为 20%。

[0044] 本发明的实施方案是塑料组合物，该塑料组合物包含本文在别处公开的颜料或本文公开的任意方法制备的颜料，根据 ASTM E903，基于标准参照频谱照射度 ASTM G173 计算，其中塑料组合物显示在黑色上的总日光反射率至少为 15% 和优选至少为 20%。

[0045] 当本发明的绿色颜料用于塑料组合物或可固化的涂料时，其可以与其它颜料共同使用。任意混合的金属氧化物颜料可以与本发明的绿色颜料协同使用。优选地，这样的额外颜料也是无镍的，与本发明的目的一致。然而，在一些实施方案中，可以使用含镍颜料。颜料，例如黄色颜料 184、黄色颜料 227、橙色颜料 82 和黄色颜料 216 可以与本发明的绿色颜料以任意结合的方式使用。也可以使用单独的或结合的 BiV、SnTiZn 和 NiTiO₃。

[0046] 本发明的实施方案是塑料、橡胶或可固化的涂料（如在前文两个段落中所述），所述涂料包括本文别处公开的绿色颜料或本文在别处公开的任意方法制备的绿色颜料。

[0047] 实施例。

[0048] 下述实施例说明但不限制本发明的范围。

[0049] 实施例 1

[0050] 通过干混金属氧化物或碳酸盐（下表 1）随后在开放的匣钵中在 900℃ 下煅烧 8 小时，并湿法研磨至 D₉₀ 为 4.5 微米，生产化合物 Li_{1.5}Co_{0.5}(Ti_{2.5}Li_{0.5}Cr)_{0.8}。

[0051] 表 1：生产 Li_{1.5}Co_{0.5}(Ti_{2.5}Li_{0.5}Cr)_{0.8}的配方

[0052]

19.09	kg	碳酸锂
9.68	kg	氧化钴
51.59	kg	二氧化钛

19.64	kg	氧化铬
-------	----	-----

[0053] $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{Ti}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{Cr})\text{O}_8$ 的生产可以用以下反应举例说明：

[0054] $\text{Li}_2(\text{Cr}_2\text{Ti}_2)\text{O}_8 + \text{CoLi}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8 \rightarrow \text{Li}_3\text{Co}(\text{Ti}_5\text{LiCr}_2)\text{O}_{16} = \text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{Ti}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{Cr})\text{O}_8$

[0055] 颜料 ($\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{Ti}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{Cr})\text{O}_8$) 产生下述颜色性能 (CIELab D6510°), 其中多色调样本包括 6.4g 塑料溶胶和 0.3g 颜料, 而色调样本包括 6.4g 塑料溶胶; 该试验的 0.3g 颜料和 1.2g 的 TiO_2 的颜色值 (CIELab D6510°) 在塑料溶胶中测量：

[0056]

	多色调	色调
L*	45.9	74.4
a*	-26	-18.2
b*	14.4	10.2
色彩角	151.1°	150.9°

[0057] 此实施例和所有实施例中的塑料溶胶是在液体塑化剂中的 PVC 的悬浮液, 其是商售自德国拜罗伊特的 Rottolin-Werk-Julius Rotter&Co. KG 的标准配方; 且具有的产品名为: Plastisol Typ U91.7.0.429.59。

[0058] 此外, 当等同配制时, 此化合物的 TSR (在黑色上) 为 31, 与之相比传统含 Ni 的颜料显示的 TSR 为 22。TSR 是根据 ASTM E903, 基于标准参照频谱照射度 ASTM G173 计算的。

[0059] 实施例 2: $\text{Li}_4\text{Co}_3(\text{Ti}_{11}\text{Li}_3\text{Cr}_2)\text{O}_{32}$:

[0060] 将下述氧化物和碳酸盐干混, 随后在开放的匣钵中在 900°C 下煅烧 8 小时, 随后湿法研磨至 D_{90} 为 4.3 微米。

[0061] 配方：

[0062]

19.06	kg	碳酸锂
14.49	kg	氧化钴
56.65	kg	二氧化钛
9.8	kg	氧化铬

[0063] 该试验的颜色值 (CIELab D65 10°) 在塑料溶胶中测量：

[0064]

	多色调	色调
L*	45.9	74.8
a*	-31.5	-22

b*	7.2	4.4
----	-----	-----

[0065] 实施例 3 : $(\text{Co}_{1.3}\text{Zn}_{0.2}\text{Li}_2)(\text{Ti}_{5.5}\text{Li}_{1.5}\text{Cr})\text{O}_8$

[0066] 将下述氧化物和碳酸盐干混,随后在开放的匣钵中在 900℃ 下煅烧 8 小时,随后湿法研磨至 D_{90} 为 4.4 微米。

[0067] 配方 :

[0068]

8.53	kg	碳酸锂
6.42	kg	氧化钴
27.97	kg	二氧化钛
5.01	kg	氧化铬
1.07	kg	氧化锌

[0069] 该试验的颜色值 (CIELab D65 10°) 在塑料溶胶中测量 :

[0070]

	多色调	色调
L*	49	75,6
a*	-31.3	-21.4
b*	8.5	5.0

[0071] 实施例 4 : $(\text{CoLi}_{0.5})(\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Li})\text{O}_8$

[0072] 将下述氧化物和碳酸盐干混,随后在开放的匣钵中在 900℃ 下煅烧 8 小时,随后湿法研磨至 D_{90} 为 4.4 微米。

[0073] 配方 :

[0074]

8.45	kg	碳酸锂
11.42	kg	氧化钴
24.34	kg	二氧化钛
5.79	kg	氧化铬
10.34	kg	氧化铋

[0075] 该试验的颜色值 (CIELab D65 10°) 在塑料溶胶中测量 :

[0076]

	多色调	色调
L*	41.3	72.4
a*	-20.9	-16
b*	8.5	5.8

[0077] 实施例 5 :具有矿化剂的 $\text{LiCo}_{0.5}(\text{Ti}_{2.5}\text{LiCr})\text{O}_8$

[0078] 将下述氧化物和碳酸盐干混,随后在开放的匣钵中在 900°C 下煅烧 8 小时,随后湿法研磨至 D_{90} 为 5.3 微米。

[0079] 配方 :

[0080]

37.80	kg	碳酸锂
19.16	kg	氧化钴
103.18	kg	二氧化钛
38.89	kg	氧化铬
2	kg	氯化铵

[0081] 该试验的颜色值 (CIELab D65 10°) 在塑料溶胶中测量 :

[0082]

	多色调	色调
L*	46.2	74.3
a*	-27.2	-19.2
b*	15.0	10.3

[0083] 在平板玻璃釉上实验实施例 1&2 的颜料 :

[0084] 使用 15% 的颜料和 85% 的玻璃流体 104007 (无铅,商售自费罗公司,克利夫兰,俄亥俄州) 实验来自实施例 1&2 的颜料。颜料 / 玻璃混合物丝网印刷至 4mm 浮法玻璃上并在 690°C 下烧制 3 分钟。

[0085] 获得的颜色值 (CIELab D65 10°) 为 :

[0086]

	实施例 1	实施例 2
L*	48.7	46.5
a*	-29.1	-31.7

b*	17.7	13.5
----	------	------

[0087] 在图 1 的光谱中,上曲线代表了本发明的颜料 $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{Ti}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{Cr})\text{O}_8$ 。下曲线代表了费罗公司传统的含镍绿色颜料 (B03433)。垂直虚线代表了可见光谱的界限。本发明的无镍颜料与传统含镍绿色颜料相比,在几乎整个 EM 光谱从 250 至 2500 纳米,尤其是在红外区域且尤其是在近红外区域,提供了增强的反射率。

[0088] 本主题的颜料组合物能够表现出提高的日光反射性能,从而颜料组合物反射相对高比例的具有波长在 780-2500nm(即红外光谱)之间的光,同时反射相对低比例的具有波长在 380-780nm(即可见光谱)之间光,其显示了浅色调或深色调颜色。这些独特的反射特征使优选的颜料组合物能够选择性地反射红外线 (IR) 照射,同时不明显的反射可见光谱中的光。

[0089] 因此,本发明的颜料表现出在近红外范围明显的反射且在可见范围相对低的反射 (25%以下)。自然,作为绿色颜料,本发明的颜料表现的折射峰在 500-550nm 范围内。

[0090] 因此,颜料组合物保持其期望的外观和颜色,例如绿色,同时也反射显著量的 IR 照射。

[0091] 实施例 6 :在不同的钙化温度和时间下制备 $\text{Li}_2\text{Co}(\text{Ti}_5\text{Li}_2\text{Cr}_2)\text{O}_{16}$

[0092] 将以下表 2 中的原材料干混,随后在开放的匣钵中在 800 °C、900 °C、1000 °C、1100 °C 和 1200 °C 下煅烧 4、8 和 12 小时,随后湿法研磨至 D_{90} 为 4 微米。

[0093] 表 3. 制备 $\text{Li}_2\text{Co}(\text{Ti}_5\text{Li}_2\text{Cr}_2)\text{O}_{16}$ 的配方 :

[0094]

19.09	kg	碳酸锂
9.68	kg	氧化钴
51.60	kg	二氧化钛

[0095]

19.64	kg	氧化铬
-------	----	-----

[0096] 表 4. 所述 $\text{Li}_2\text{Co}(\text{Ti}_5\text{Li}_2\text{Cr}_2)\text{O}_{16}$ 试验的颜色值 (CIELab D65 10°) 在塑料溶胶中测量 :

[0097]

最高温度 [°C]	在最高温度下的时间 [h]	L*	a*	b*
800	4	45.9	-24.3	15.7
800	8	45.4	-24.5	15.4
800	12	45.7	-25.5	14.8
900	4	42.0	-23.9	13.2

900	8	43.1	-25.0	14.0
900	12	48.0	-28.6	14.3
1000	4	47.5	-27.9	14.7
1000	8	45.7	-26.6	14.2
1000	12	45.4	-27.6	14.0
1100	4	45.0	-25.8	13.5
1100	8	43.2	-24.9	12.9
1100	12	44.3	-25.6	13.4
1200	4	44.6	-25.7	13.1
1200	8	43.7	-24.7	13.0
1200	12	45.9	-26.2	13.5

[0098] 实施例 7 :在不同的钙化温度和时间下的 $\text{Li}_4\text{Co}_3(\text{Ti}_{11}\text{Li}_4\text{Cr}_2)\text{O}_{32}$

[0099] 将以下表 5 中的原材料干混,随后在开放的匣钵中在 800 °C、900 °C、1000 °C、1100 °C 和 1200 °C 下煅烧 4、8 和 12 小时,随后湿法研磨至 D_{90} 为 4 微米。

[0100] 表 6. 制备 $\text{Li}_4\text{Co}_3(\text{Ti}_{11}\text{Li}_4\text{Cr}_2)\text{O}_{32}$ 的配方 :

[0101]

19.06	kg	碳酸锂
14.49	kg	氧化钴
56.65	kg	二氧化钛
9.80	kg	氧化铬

[0102] 表 7. 所述 $\text{Li}_4\text{Co}_3(\text{Ti}_{11}\text{Li}_4\text{Cr}_2)\text{O}_{32}$ 试验的颜色值 (CIELab D65 10°) 在塑料溶胶中测量 :

[0103]

最高温度 [°C]	在最高温度下的时间 [h]	L*	a*	b*
800	4	48.1	-30.4	8.1
800	8	47.8	-31.0	8.0

[0104]

800	12	46.5	-30.9	7.5
900	4	43.4	-30.1	7.2
900	8	44.2	-31.5	8.2
900	12	49.5	-34.7	7.5
1000	4	48.3	-34.3	7.7
1000	8	46.7	-33.7	8.0
1000	12	48.0	-34.1	7.7
1100	4	47.1	-33.3	7.2
1100	8	46.5	-33.1	7.4
1100	12	46.9	-33.3	7.3
1200	4	47.6	-32.1	6.7
1200	8	46.9	-32.9	7.3
1200	12	48.5	-33.2	7.0

[0105] 实施例 8 : $\text{CoLi}(\text{Mn}_3\text{Li})\text{O}_8$

[0106] 将以下表 8 中的原材料干混,随后在开放的匣钵中在 900°C 下煅烧 8 小时,随后湿法研磨至 D_{90} 为 4.5 微米。

[0107] 表 8. 用于 $\text{CoLi}(\text{Mn}_3\text{Li})\text{O}_8$ 的配方 :

[0108]

9.02	kg	碳酸锂
9.15	kg	氧化钴
31.83	kg	氧化锰

[0109] 表 9. 表 8 的 $\text{CoLi}(\text{Mn}_3\text{Li})\text{O}_8$ 试验的颜色值 (CIELab $D65\ 10^\circ$) 在塑料溶胶中作为多色调测量 :

[0110]

	多色调
L*	26.91
a*	0.66

b*	0.22
----	------

[0111] 实施例 9 : $\text{CoNa}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$

[0112] 将以下表 10 中的原材料干混,随后在开放的匣钵中在 900℃ 下煅烧 8 小时,随后湿法研磨至 D_{90} 为 4.5 微米。

[0113] 表 10. 用于 $\text{CoNa}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ 的配方 :

[0114]

4.57	kg	碳酸锂
9.26	kg	氧化钴
29.62	kg	水合钛 (80wt% 二氧化钛)
6.55	kg	碳酸钠

[0115] 表 11. 所述 $\text{CoNa}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ 试验的颜色值 (CIELab D65 10°) 在塑料溶胶中作为多色调测量 :

[0116]

	多色调
L*	37.42
a*	-12
b*	6.54

[0117] 实施例 10 : $\text{ZnLi}(\text{Ti}_3\text{Na})\text{O}_8$

[0118] 将以下表 12 中的原材料干混,随后在开放的匣钵中在 900℃ 下煅烧 8 小时,随后湿法研磨至 D_{90} 为 4.0 微米。

[0119] 表 12. 用于 $\text{ZnLi}(\text{Ti}_3\text{Na})\text{O}_8$ 的配方 :

[0120]

8.99	kg	碳酸锂
19.81	kg	氧化锌
58.31	kg	氧化钛
12.90	kg	碳酸钠

[0121] 表 13. 所述 $\text{ZnLi}(\text{Ti}_3\text{Na})\text{O}_8$ 试验的颜色值 (CIELab D65 10°) 在塑料溶胶中作为多色调测量 :

[0122]

	多色调
--	-----

L*	38.25
a*	-1.68
b*	3.54

[0123] 实施例 11 : $\text{ZnNa}(\text{Mn}_3\text{Na})\text{O}_8$

[0124] 将以下表 14 中的原材料干混,随后在开放的匣钵中在 900°C 下煅烧 8 小时,随后湿法研磨至 D_{90} 为 4.2 微米。

[0125] 表 14. 用于 $\text{ZnNa}(\text{Mn}_3\text{Na})\text{O}_8$ 的配方 :

[0126]

8.99	kg	碳酸锂
9.08	kg	氧化锌
29.10	kg	氧化锰
11.82	kg	碳酸钠

[0127] 表 15. 所述 $\text{ZnNa}(\text{Mn}_3\text{Na})\text{O}_8$ 试验的颜色值 (CIELab $D65\ 10^\circ$) 在塑料溶胶中作为多色调测量 :

[0128]

	多色调
L*	28.55
a*	1.66
b*	2.02

[0129] 实施例 12 : $\text{CaLi}(\text{Sn}_3\text{Na})\text{O}_8$

[0130] 将以下表 16 中的原材料干混,随后在开放的匣钵中在 900°C 下煅烧 8 小时,随后湿法研磨至 D_{90} 为 4.6 微米。

[0131] 表 16. 用于 $\text{CaLi}(\text{Sn}_3\text{Na})\text{O}_8$ 的配方 :

[0132]

2.88	kg	碳酸锂
35.20	kg	水合锡溶胶 (27% 的 SnO_2)
7.79	kg	碳酸钙
4.13	kg	碳酸钠

[0133] 表 17. 所述 $\text{CaLi}(\text{Sn}_3\text{Na})\text{O}_8$ 试验的颜色值 (CIELab $D65\ 10^\circ$) 在塑料溶胶中作为多色调测量 :

[0134]

	多色调
L*	21.74
a*	-3.25
b*	1.36

[0135] 实施例 13 :CaNa (Mn₃Na) O₈

[0136] 将以下表 18 中的原材料干混,随后在开放的匣钵中在 900℃ 下煅烧 8 小时,随后湿法研磨至 D₉₀为 4.3 微米。

[0137] 表 18. 用于 CaNa (Mn₃Na) O₈的配方 :

[0138]

21.44	kg	碳酸钙
55.86	kg	氧化锰
22.70	kg	碳酸钠

[0139] 表 19. 所述 CaNa (Mn₃Na) O₈试验的颜色值 (CIELab D65 10°) 在塑料溶胶中作为多色调测量 :

[0140]

	多色调
L*	26.98
a*	0.65
b*	0.52

[0141] 实施例 14 :MgLi (Ti₃Na) O₈

[0142] 将以下表 20 中的原材料干混,随后在开放的匣钵中在 900℃ 下煅烧 8 小时,随后湿法研磨至 D₉₀为 4.3 微米。

[0143] 表 20. 用于 MgLi (Ti₃Na) O₈的配方 :

[0144]

8.66	kg	碳酸锂
21.66	kg	碱式碳酸镁
22.74	kg	碳酸钠
56.17	kg	二氧化钛

[0145] 表 21. 所述 MgLi (Ti₃Na) O₈试验的颜色值 (CIELab D65 10°) 在塑料溶胶中作为

多色调测量：

[0146]

	多色调
L*	23.55
a*	-1.03
b*	-2.36

[0147] 实施例 15 : $\text{MgNa}(\text{Mn}_3\text{Li})\text{O}_8$

[0148] 将以下表 22 中的原材料干混,随后在开放的匣钵中在 900°C 下煅烧 8 小时,随后湿法研磨至 D_{90} 为 4.1 微米。

[0149] 表 22. 用于 $\text{MgNa}(\text{Mn}_3\text{Li})\text{O}_8$ 的配方：

[0150]

8.25	kg	碳酸锂
21.66	kg	碱式碳酸镁
11.84	kg	碳酸钠
58.52	kg	二氧化锰

[0151] 表 23. 所述 $\text{MgNa}(\text{Mn}_3\text{Li})\text{O}_8$ 试验的颜色值 (CIELab $D_{65} 10^\circ$) 在塑料溶胶中作为多色调测量：

[0152]

	多色调
L*	29.88
a*	4.88
b*	5.22

[0153] 实施例 16 : $\text{CuLi}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$

[0154] 将以下表 23 中的原材料干混,随后在开放的匣钵中在 900°C 下煅烧 8 小时,随后湿法研磨至 D_{90} 为 4.7 微米。

[0155] 表 23. 用于 $\text{CuLi}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ 的配方：

[0156]

17.42	kg	碳酸锂
53.50	kg	水合钛 (80wt% 二氧化钛)
26.07	kg	碱式碳酸铜

[0157] 表 24. 所述 $\text{CuLi}(\text{Ti}_3\text{Li})\text{O}_8$ 试验的颜色值 (CIELab D65 10°) 在塑料溶胶中作为多色调测量:

[0158]

	多色调
L*	38.78
a*	4.08
b*	7.15

[0159] 实施例 17 : $\text{CuNa}(\text{Sn}_3\text{Li})\text{O}_8$

[0160] 将以下表 25 中的原材料干混, 随后在开放的匣钵中在 900°C 下煅烧 8 小时, 随后湿法研磨至 D_{90} 为 4.3 微米。

[0161] 表 25. 用于 $\text{CuNa}(\text{Sn}_3\text{Li})\text{O}_8$ 的配方:

[0162]

5.66	kg	碳酸锂
------	----	-----

[0163]

8.12	kg	碳酸钠
16.94	kg	碱式碳酸铜
69.28	kg	水合锡溶胶 (27% 的 SnO_2)

[0164] 表 26. 所述 $\text{CuNa}(\text{Sn}_3\text{Li})\text{O}_8$ 试验的颜色值 (CIELab D65 10°) 在塑料溶胶中作为多色调测量:

[0165]

	多色调
L*	33.65
a*	0.28
b*	1.32

[0166] 实施例 18 : $\text{Li}_2(\text{Cr}_2\text{Sn}_2)\text{O}_8$

[0167] 将以下表 27 中的原材料干混, 随后在开放的匣钵中在 900°C 下煅烧 8 小时, 随后湿法研磨至 D_{90} 为 4.9 微米。

[0168] 表 27. 用于 $\text{Li}_2(\text{Cr}_2\text{Sn}_2)\text{O}_8$ 的配方:

[0169]

14.01	kg	碳酸锂
-------	----	-----

28.82	kg	氧化铬
57.16	kg	水合锡溶胶 (27%的 SnO ₂)

[0170] 表 28. 所述 $\text{Li}_2(\text{Cr}_2\text{Sn}_2)\text{O}_8$ 试验的颜色值 (CIELab D65 10°) 在塑料溶胶中作为多色调测量:

[0171]

	多色调
L*	51.12
a*	1.42
b*	19.86

[0172] 实施例 19 : $\text{Li}_2(\text{Mn}_2\text{Sn}_2)\text{O}_8$

[0173] 将以下表 29 中的原材料干混, 随后在开放的匣钵中在 900℃ 下煅烧 8 小时, 随后湿法研磨至 D₉₀ 为 4.1 微米。

[0174] 表 29. 用于 $\text{Li}_2(\text{Mn}_2\text{Sn}_2)\text{O}_8$ 的配方:

[0175]

13.45	kg	碳酸锂
31.66	kg	氧化锰

[0176]

54.88	kg	水合锡溶胶 (27%的 SnO ₂)
-------	----	--------------------------------

[0177] 表 30. 所述 $\text{Li}_2(\text{Mn}_2\text{Sn}_2)\text{O}_8$ 试验的颜色值 (CIELab D65 10°) 在塑料溶胶中作为多色调测量:

[0178]

	多色调
L*	33.40
a*	5.88
b*	7.64

[0179] 实施例 20 : $\text{Na}_2(\text{Fe}_2\text{Ti}_2)\text{O}_8$

[0180] 将以下表 31 中的原材料干混, 随后在开放的匣钵中在 900℃ 下煅烧 8 小时, 随后湿法研磨至 D₉₀ 为 4.5 微米。

[0181] 表 31. 用于 $\text{Na}_2(\text{Fe}_2\text{Ti}_2)\text{O}_8$ 的配方:

[0182]

24.91	kg	碳酸钠
37.53	kg	氧化铁
37.54	kg	水合钛 (80wt% 二氧化钛)

[0183] 表 32. 所述 $\text{Na}_2(\text{Fe}_2\text{Ti}_2)\text{O}_8$ 试验的颜色值 (CIELab D65 10°) 在塑料溶胶中作为多色调测量:

[0184]

	多色调
L*	45.00
a*	21.68
b*	25.88

[0185] 实施例 21 : $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Ti}_2)\text{O}_8$

[0186] 将以下表 33 中的原材料干混, 随后在开放的匣钵中在 900°C 下煅烧 8 小时, 随后湿法研磨至 D_{90} 为 4.3 微米。

[0187] 表 33. 用于 $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Ti}_2)\text{O}_8$ 的配方:

[0188]

36.99	kg	氢氧化铝
37.87	kg	碳酸钠
25.13	kg	二氧化钛

[0189] 表 34. 所述 $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Ti}_2)\text{O}_8$ 试验的颜色值 (CIELab D65 10°) 在塑料溶胶中作为多色调测量:

[0190]

	多色调
L*	39.54
a*	3.65
b*	-1.36

[0191] 本发明的前述和其他特征在权利要求中更全面的描述并特别说明, 以上说明详细描述了我的示例性实施方案, 其表示可以使用本发明的原理的多种方式中的几种。

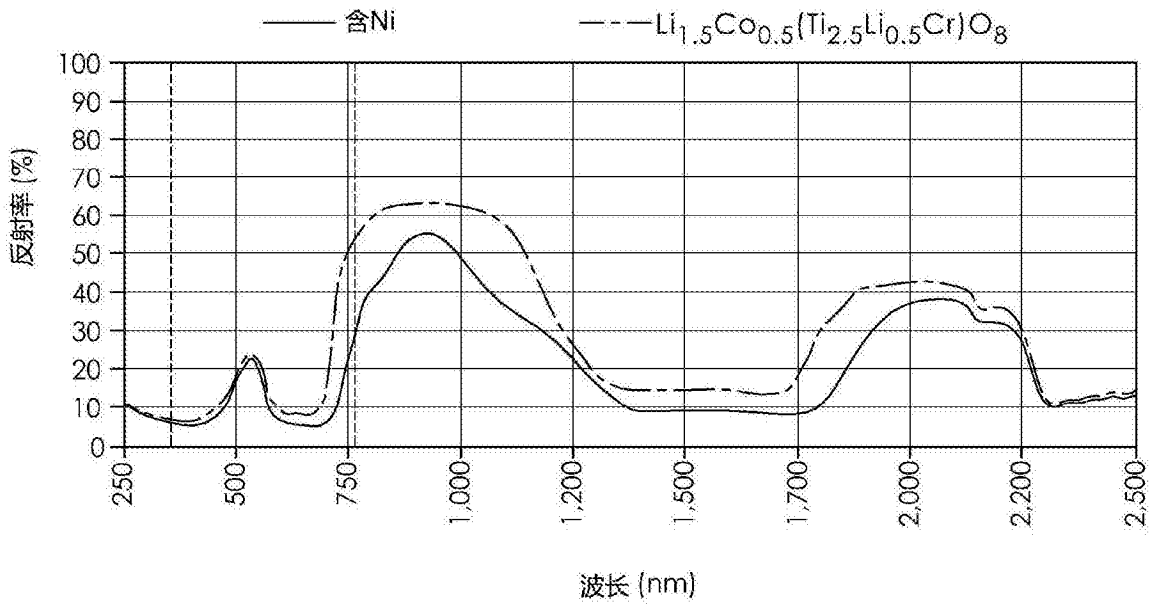


图 1

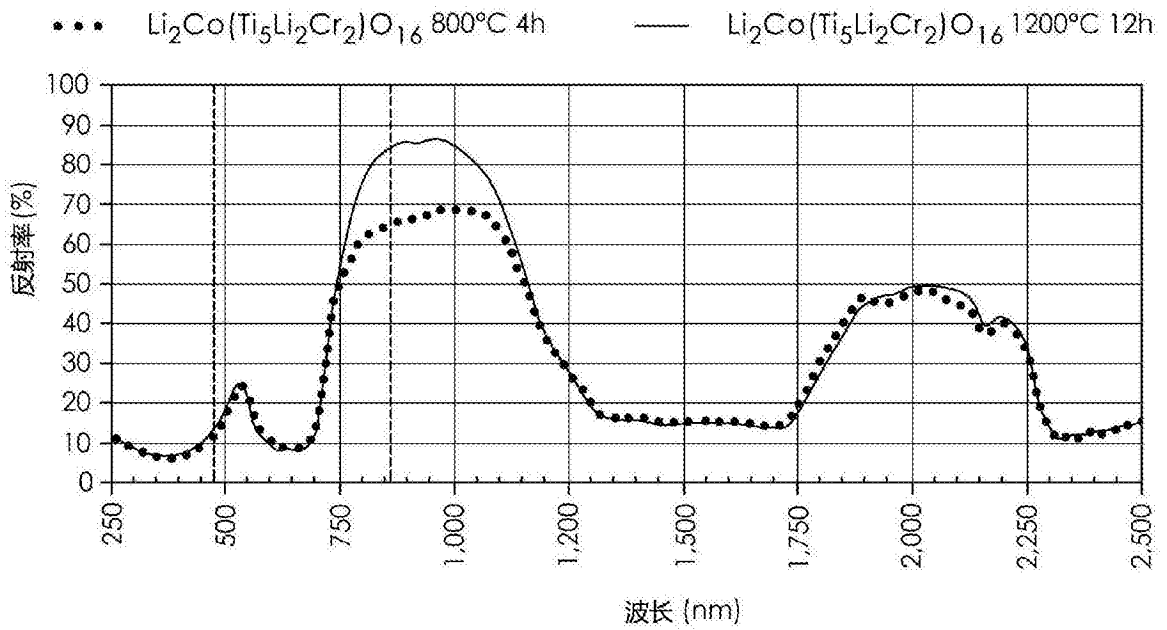


图 2

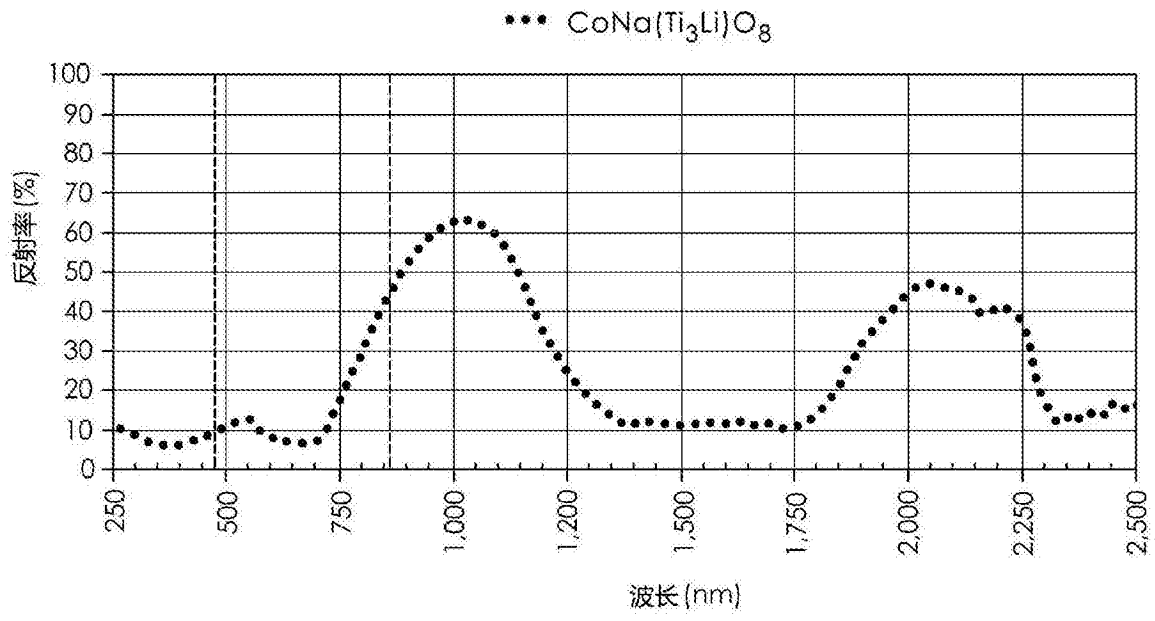


图 3