



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111908502 A

(43) 申请公布日 2020.11.10

(21) 申请号 202010591758.2

(22) 申请日 2020.06.25

(71) 申请人 江阴市友佳珠光云母有限公司

地址 214400 江苏省无锡市江阴市祝塘镇
私营工业园C区(化工园区)

(72) 发明人 戴中秋

(74) 专利代理机构 无锡坚恒专利代理事务所
(普通合伙) 32348

代理人 杜兴

(51) Int. Cl.

C01G 23/053 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种幻彩超薄合成云母片的生产工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种幻彩超薄合成云母片的生产工艺,包括悬浮液的配置、向悬浮液中加入钛氧化物微粒并滴加四氯化钛溶液以及改性溶液、加碱促进水解直至中性或碱性、煅烧云母片等步骤。该幻彩超薄合成云母片的生产工艺通过在反应原料中加入具有正电荷的钛氧化物颗粒,钛氧化物颗粒静电吸引反应体系中氯离子,降低反应体系中游离的 $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ 浓度,同时促进四氯化钛水解生成硫酸氧钛,水合二氧化钛粒子快速形成并着陆于云母片表面,形成平滑且致密的水合二氧化钛包膜,改善幻彩云母片产品的光泽。

1. 一种幻彩超薄合成云母片的生产工艺,包括以下步骤:

S1: 制备含有氟金云母片和硫酸的悬浊液,所述悬浊液的pH值为1.5~3,加热搅拌反应;

S2: 向悬浊液中滴加四氯化钛溶液以及改性溶液,加热搅拌反应,所述改性溶液的溶质为氯化钙和/或氯化镁;

S3: 冷却S2所得混合溶液,向混合溶液中滴加碱性溶液至pH至为7~9,继续反应;

S4: 分离反应体系中的氟金云母片,洗涤干燥,再经850~1000℃煅烧处理,得幻彩氟金云母片;

其特征在于,还包括以下步骤:向S2的反应体系中加入钛氧化物微粒,所述钛氧化物微粒为二氧化钛和/或者表面具有二氧化钛的微粒。

2. 根据权利要求1所述的幻彩超薄合成云母片的生产工艺,其特征在于,所述钛氧化物微粒在所述改性溶液滴加前加入反应体系中。

3. 根据权利要求1所述的幻彩超薄合成云母片的生产工艺,其特征在于,以钛氧化物微粒中的二氧化钛计,S2中改性溶液溶质与二氧化钛的摩尔比为1:(1.5~3),S2中改性溶液溶质与四氯化钛的摩尔比为(0.01~0.06):1。

4. 根据权利要求1或3所述的幻彩超薄合成云母片的生产工艺,其特征在于,S2中包含四氯化钛、改性溶液以及钛氧化物微粒的悬浊液反应温度为85~90℃,加热搅拌反应时间为10~30min。

5. 根据权利要求1所述的幻彩超薄合成云母片的生产工艺,其特征在于,S3和S4之间包括以下步骤:

S2': 加入硫酸溶液调节S3所得反应体系的pH值至1.5~3,向悬浊液加入钛氧化物微粒,然后向反应体系中滴加四氯化钛溶液,加热搅拌反应;

S3': 冷却S2所得混合溶液,向混合溶液中滴加碱性溶液至pH至为7~9。

6. 根据权利要求5所述的幻彩超薄合成云母片的生产工艺,其特征在于,以钛氧化物微粒中的二氧化钛计,S2中改性溶液溶质与S2'中添加的二氧化钛摩尔比为1:(0.45~0.9)。

7. 根据权利要求1所述的幻彩超薄合成云母片的生产工艺,其特征在于,所述S1中所述悬浊液的pH值为2~2.7。

8. 根据权利要求1所述的幻彩超薄合成云母片的生产工艺,其特征在于,所述钛氧化物微粒中的二氧化钛为金红石型二氧化钛。

9. 根据权利要求1至8中任意一项所述的幻彩超薄合成云母片的生产工艺,其特征在于,所述钛氧化物微粒经过紫外线处理,所述紫外线的波长不大于387.5nm,所述钛氧化物微粒的尺寸为5~200微米。

一种幻彩超薄合成云母片的生产工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及云母片生产技术领域,具体涉及一种幻彩超薄合成云母片的生产工艺。

背景技术

[0002] 幻彩超薄合成云母片是以合成云母片为基材,通过化学工艺手段,将二氧化钛沉积在云母表面,形成均匀且具有决定厚度的二氧化钛包覆层。具有包覆层的云母片上光线多次反射与折射,会使得白色的复合光分解呈五颜六色的单色光,从而呈现斑斓的色彩。包覆层的厚度不同,在各层上光线的反射和折射率也不一,在颜料表面发生的干涉现象也不一样,随着二氧化钛层厚度的增加,即二氧化钛的包覆率增大,云母钛珠光颜料的色相从一开始的银白,经一系列色相过渡并呈黄、红、蓝、绿的趋势逐渐变化。

[0003] CN1195005A中公开了一种珍珠颜料,具有在片状基体表面上的且主要有氧化钛构成的金属氧化物涂层,生产工艺包括以下步骤:配置片状基体的酸性悬浊液,搅拌下向悬浊液中加入含有钛离子的水溶液,最后将碱性水溶液滴入悬浊液体系中直至反应体系显碱性,从悬浊液中分离固体产物,洗涤干燥并在大于或者等于700℃的温度下焙烧,该方案中采用的钛盐为四氯化钛。方案原料中加入氯化钙和氯化镁,有助于改善片状基材表面二氧化钛涂层的孔隙度。

[0004] 《人工晶体学报》2009年10月第38卷第5期中所述《氟金云母钛珠光颜料的制备与表征》中公开了上述方案的缺陷:四氯化钛属于无氧酸盐,在水解初期易形成缺氧的偏钛酸离子,晶格缺氧的钛酸离子一旦形成,作为晶种能够在短时间内复制处同样缺陷的偏钛酸离子。经过煅烧处理后,二氧化钛涂层中的晶体存在晶格空位,影响光线的反射和折射率。

[0005] 《氟金云母钛珠光颜料的制备与表征》中改进的技术方案中以稀硫酸作为反应溶液,硫酸为有氧酸,可将四氯化钛部分转化为硫酸氧钛进行水解,能避免二氧化钛晶格缺陷的产生。

[0006] 但是,钙盐、镁盐加入反应体系中,电离产生的氯离子易与四氯化钛反应生成 $[\text{TiCl}_6]^{2-}$, $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ 游离于溶液中,破坏水解初期氟金云母表面的双电层结构,不利于形成平滑而致密的水合二氧化钛包膜,进而导致幻彩云母片的光泽下降。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于克服现有技术中存在的缺陷,提供一种幻彩超薄合成云母片的生产工艺,提高幻彩云母片的光泽。

[0008] 为了实现上述技术效果,本发明的技术方案为:一种幻彩超薄合成云母片的生产工艺,包括以下步骤:

[0009] S1:制备含有氟金云母片和硫酸的悬浊液,所述悬浊液的pH值为1.5~3,加热搅拌反应;

[0010] S2:向悬浊液中滴加四氯化钛溶液以及改性溶液,加热搅拌反应,所述改性溶液的

溶质为氯化钙和/或氯化镁；

[0011] S3:冷却S2所得混合溶液,向混合溶液中滴加碱性溶液至pH至为7~9,继续反应；

[0012] S4:分离反应体系中的氟金云母片,洗涤干燥,再经850~1000℃煅烧处理,得幻彩氟金云母片；

[0013] 还包括以下步骤:向S2的反应体系中加入钛氧化物微粒,所述钛氧化物微粒为二氧化钛和/或者表面具有二氧化钛的微粒。

[0014] 优选的技术方案为,所述钛氧化物微粒在所述改性溶液滴加前加入反应体系中。

[0015] 优选的技术方案为,以钛氧化物微粒中的二氧化钛计,S2中改性溶液溶质与二氧化钛的摩尔比为1:(1.5~3),S2中改性溶液溶质与四氯化钛的摩尔比为(0.01~0.06):1。

[0016] 优选的技术方案为,S2中包含四氯化钛、改性溶液以及钛氧化物微粒的悬浊液反应温度为85~90℃,加热搅拌反应时间为10~30min。

[0017] 优选的技术方案为,S3和S4之间包括以下步骤:

[0018] S2':加入硫酸溶液调节S3所得反应体系的pH值至1.5~3,向悬浊液加入钛氧化物微粒,然后向反应体系中滴加四氯化钛溶液,加热搅拌反应；

[0019] S3':冷却S2所得混合溶液,向混合溶液中滴加碱性溶液至pH至为7~9。

[0020] 优选的技术方案为,以钛氧化物微粒中的二氧化钛计,S2中改性溶液溶质与S2'中添加的二氧化钛摩尔比为1:(0.45~0.9)。

[0021] 优选的技术方案为,所述S1中所述悬浊液的pH值为2~2.7。

[0022] 优选的技术方案为,所述钛氧化物微粒中的二氧化钛为金红石型二氧化钛。

[0023] 优选的技术方案为,所述钛氧化物微粒经过紫外线处理,所述紫外线的波长不大于387.5nm,所述钛氧化物微粒的尺寸为5~200微米。

[0024] 本发明的优点和有益效果在于:

[0025] 该幻彩超薄合成云母片的生产工艺步骤合理,通过在反应原料中加入具有正电荷的钛氧化物颗粒,钛氧化物颗粒静电吸引反应体系中氯离子,降低反应体系中游离的 $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ 浓度,同时促进四氯化钛水解生成硫酸氧钛,水合二氧化钛粒子快速形成并着陆于云母片表面,形成平滑且致密的水合二氧化钛包膜,改善幻彩云母片产品的光泽。

具体实施方式

[0026] 下面结合实施例,对本发明的具体实施方式作进一步描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本发明的技术方案,而不能以此来限制本发明的保护范围。

[0027] 在未加入四氯化钛之前,反应体系的pH值为1.5~3,小于二氧化钛的等电点,二氧化钛本身表面带有正电荷,能静电吸引氯离子,减少 $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ 的生成,促进四氯化钛水解生成硫酸氧钛。而经过特定波长紫外线处理的二氧化钛产生电子—空穴对,表观上二氧化钛表面带正电荷,对 $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ 具有更强的静电吸引作用。

[0028] 表面具有二氧化钛的微粒包括但不限于镀二氧化钛空心玻璃微球、镀二氧化钛玻璃微珠,具有二氧化钛表层的中心材质为无机材质。具体的,钛氧化物微粒的密度与云母的密度或者尺寸存在差异,满足分离要求。

[0029] 钛氧化物微粒可在改性溶液前加入反应体系中,也可在改性溶液后加入反应体系中,优选为前者,更快与氯离子发生静电吸引。

[0030] S2中钛氧化物微粒的加入量以改性溶液的溶质作为参照,优选的S2中改性溶液溶质与二氧化钛的摩尔比为1:(1.5~3),钛氧化物微粒的加入量过大会导致其静电吸引钛酸根离子等,反而会降低水合二氧化钛粒子的形成速率。钛氧化物微粒的加入量过小则游离的 $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ 浓度会相应增加,对于幻彩云母片光泽的改善不明显。

[0031] S2'和S3'二次加入钛氧化物颗粒和四氯化钛,有助于提高氟金云母片的包覆率。

[0032] S1中所述悬浊液的初始pH值过低则四氯化钛水解缓慢,而随着碱液的持续加入,pH值增加,此时云母表面已具有最初生成的水合二氧化钛粒子作为晶种,氯离子的游离或者 $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ 浓度的增加对云母表面的双电层结构影响小。

[0033] S2中悬浊液优选的反应温度为85~95℃,此温度条件下同样不利于 $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ 的生成,温度过高会使得水解速度过快,产生大量游离于液相中的水合二氧化钛粒子。

[0034] 实施例1

[0035] 实施例1的幻彩超薄合成云母片的生产工艺,包括以下步骤:

[0036] S1:将100g20~100 μm 的氟金云母片(江阴友佳)悬浮于1.5L水中,用硫酸溶液调节悬浊液的pH值至2,加热至65~70℃反应30min;

[0037] S2:向悬浊液中加入5.68g金红石型二氧化钛(尺寸为5~30微米)分别滴加150g/L的四氯化钛溶液600毫升以及100g/L的氯化钙26.3ml溶液,加热至85~90℃搅拌反应30min(以钛氧化物微粒中的二氧化钛计,S2中改性溶液溶质与二氧化钛的摩尔比为1:3,S2中改性溶液溶质与四氯化钛的摩尔比为0.05:1);

[0038] S3:冷却S2所得混合溶液,向混合溶液中滴加10%氢氧化钠溶液至pH至8,继续搅拌反应30min;

[0039] S4:离心分离反应体系中的氟金云母片和二氧化钛,洗涤干燥,再经900℃煅烧处理,得幻彩氟金云母片;

[0040] 实施例2

[0041] 实施例2基于实施例1,区别在于,S1中先加入四氯化钛溶液和氯化钙溶液,后加入二氧化钛。

[0042] 实施例3

[0043] 实施例3基于实施例1,区别在于,S2中加入与S1中等摩尔的氯化镁,以100g/L的水溶液方式添加,二氧化钛的添加量不变,即S2中改性溶液溶质与二氧化钛的摩尔比为1:1.5。

[0044] 实施例4

[0045] 实施例4基于实施例1,还包括以下步骤:

[0046] S3和S4之间包括以下步骤:

[0047] S2':加入硫酸溶液调节S3所得反应体系的pH值至2,然后向反应体系中滴加四氯化钛溶液(150g/L,300毫升),加热搅拌反应;

[0048] S3':冷却S2所得混合溶液,向混合溶液中滴加氢氧化钠至pH至为8。

[0049] 实施例5

[0050] 实施例5基于实施例4,区别在于,S2'中添加四氯化钛溶液前,向反应体系中加入金红石型二氧化钛(尺寸为0.2-0.5微米)1.6g(以钛氧化物微粒中的二氧化钛计,S2中改性溶液溶质与S2'中添加的二氧化钛摩尔比为1:0.844)。

[0051] 实施例6

[0052] 实施例6基于实施例1,区别在于,钛氧化物微粒中的二氧化钛为锐钛矿型二氧化钛(尺寸为5~30微米)。

[0053] 实施例7

[0054] 实施例7基于实施例1,区别在于,钛氧化物微粒经过紫外线处理10min,紫外线的波长为387.5nm。

[0055] 实施例8

[0056] 实施例8基于实施例3,区别在于,S1硫酸溶液调节悬浊液的pH值至2.5,按以下比例加入二氧化钛包覆玻璃微珠(100~200微米,自制)、四氯化钛溶液、氯化钙溶液S2中改性溶液溶质与二氧化钛的摩尔比为1:2.5,S2中改性溶液溶质与四氯化钛的摩尔比为0.03:1。

[0057] 对比例

[0058] 对比例基于实施例1,区别在于,S2中不加入钛氧化物微粒。

[0059] 实施例和对比例所得产品进行以下检测:

[0060] 1、X-Rite MA68色差仪测试试样的光泽度;

[0061] 2、将试样105℃干燥5h,用扫描电镜及能谱仪预热30min后,将样品装入扫描电镜样品室进行测试,以Ti元素含量换算成TiO₂含量,得幻彩云母片的包覆率,检测结果见下表:

试样	光泽 (%)	包覆率 (%)
实施例 1	51.6	31.571
实施例 2	49.3	31.048
实施例 3	52.4	32.183
实施例 4	55.8	36.129
实施例 5	56.9	38.114
实施例 6	50.2	32.579
实施例 7	53.2	33.264
实施例 8	51.8	32.905
对比例	43.7	31.652

[0064] 由上表可知,加入钛氧化物微粒有助于幻彩云母片光泽的改善以及包覆率的提高,采用经过紫外线处理过的钛氧化物微粒能进一步改善幻彩云母片的光泽,增加S2'和S3'能在一次包覆的基础上小幅增加包覆率,由于实施例4和实施例5的包覆层厚度增加,试样的幻彩效果优于其他实施例以及对比例。

[0065] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明技术原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。