

71/90

53.259/ZE

## KIVONAT

Eljárás foszfát-módosított bizmut vanadát pigmentek  
előállítására

CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141

4002 Basle,

SVÁJC

A bejelentés napja: 1990. 12.

Elsőbbsége: 1990. 01. 11. (463.639)

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A találmány tárgya eljárás javított bizmutvanadát pigmentek előállítására. A találmány szerinti eljárásban a vanádiumot 5 - 50 mol% mennyiségben foszforral helyettesítjük, míg a bizmutot kívánt esetben részben alkáliföldfémekkel vagy cinkkel helyettesítjük. A találmány szerinti eljárással előállított pigmentek javított szín jellemzőjűek és savval szemben ellenállóak.

71/90

"A"

57249--

KÖZZÉTÉTELI  
PÉLDÁNY

53.259/ZE

S.B.G. & K.  
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI  
ÉS SZABADALMI IRODA  
1061 BUDAPEST, DALSZÍNHÁZ U. 10.  
TELEFON: 153-3733

Eljárás foszfát-módosított bizmut-vanadát pigmentek  
előállítására

USZO

COGC 1/00

CIBA-GEIGY AG, ~~Klybeckstrasse 141~~

~~4002 Basle~~, *Basel*

SVÁJC

Feltalálók: <sup>2 3 1</sup> Robert M. SULLIVAN, ~~512 South Wade Ave,~~  
*Pennsylvania*  
Washington, ~~PA 15301~~

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1991. 01. 10.

Elsőbbsége: 1990. 01. 11. (463,639)

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A találmány tárgya eljárás javított bizmut vanadát pigmentek előállítására, amelyekben a fő változtatás, hogy a vandádium mennyiségét 5-50 mol% mértékben foszforra cseréljük, míg a bizmutot részben alkáliföldfémekkel vagy cinkkel helyettesíthetjük. Az előállított festékanyagok javított szín jellemzőjűek és jobb savellenálló tulajdonságúak.

A bizmutvanadát és szubsztituált bizmutvanadát pigmentek sárga festékanyagok, amelyek műanyagok és festékek színezésére alkalmasak (lásd a 4,115,141 számú és a 4,115,142 számú Amerikai Egyesült Államokbeli szabadalmakat). Számos lecsapási és szilárdfázisú reakciót is leírtak, amelyek alkalmas eljárások ilyen bizmutvanadát és hasonló vegyületek előállítására. Például mielőtt a vegyületek pigment jellemzőit felfedezték volna, Gottlieb és munkatársai, Therm. Anal. Fourth ICTA, Budapest, 1, 675-679 (1974) közleményükben bizmutvanadátok előállítási eljárását írták le szilárdfázisú reakcióban, amelynek során alaposan elkevert bizmut és vanádiumoxidok elegyét 16 óráig 800°C hőmérsékletre melegítik, valamint lecsapási eljárásokkal, amelyek során nátriumvanadát és bizmutnitrát oldatokat reagáltattak szabályozott koncentráció, hőmérséklet, idő és pH alkalmazásával. Hasonlóan, Roth és munkatársai, Amer. Mineral., 48, 1348-1356 (1963) közleményükben szil-

lárdfázisú eljárást írtak le, amelyben kevert oxidokat hevítettek.

Más eljárásokat írtak le a 3,315,850 számú, a 3,315,851 számú Németországi szabadalmakban, a 3,843,554 számú és a 4,063,956 számú Amerikai Egyesült Államokbeli szabadalmakban. Ezen túlmenően a 4,316,746 számú Amerikai Egyesült Államokbeli szabadalomban leírtak bizmutvanadát/molibdát, valamint bizmutvanadát/wolframát pigmenteket, amelyekben a bizmutvanadát/molibdát kristályfázisú lemezes szerkezetű, míg a bizmutvanadát/wolframát kétfázisú termék.

A 4,455,174 számú Amerikai Egyesült Államokbeli szabadalomban és a 3,221,338 számú Németországi szabadalomban bizmutvanadát/molibdát vagy bizmutvanadát/wolframát vegyületet írtak le sárga pigmentként. Ezek multifázisú termékek, amelyek bizmutvanadát fázist és egy bizmutmolibdát és/vagy bizmutwolframát fázist tartalmaznak, és amelyeket úgy állítanak elő, hogy bizmut-sót egy vanadátsót és egy molibdátsót tartalmazó oldatot megsavanyítanak, majd alkálikus oldattal kezelnek, amely kívánt esetben wolfram vegyületet tartalmaz, majd a szilárd anyagokat kinyerik, mossák, és kívánt esetben szárítják, valamint 300 - 800<sup>o</sup>C hőmérsékleten hőkezelik.

Végül a 4,251,283 számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalomban leírtak bizmutvanadát alapú pigmenteket, amelyeket bizmutfoszfát  $\text{BiPO}_4$ , vanádiumpentoxid  $\text{V}_2\text{O}_5$  és valamely alkáliföldfém oxid vagy cinkoxid kalcinálásával állítanak elő, ahol a  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$  molarány 1. A  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$  molarányt az adott fénoxid viszonyában határozták meg.

Habár a fenti, különféle eljárásokban különféle festéktulajdonságú termékeket állítottak elő, a tovább javított színjellemzőjű és kémiaailag ellenállóbb bizmutvanadát pigmentek iránti kereslet továbbra is fennáll.

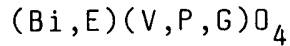
Ennek megfelelően a találmány tárgya eljárás foszfát szubsztituált bizmutvanadát pigmentek előállítására.

A találmány tárgya továbbá eljárás javított színjellemzőjű és javított kémiai ellenállóképességű pigmentek előállítására.

A találmány további tárgya a leírásban kitűnik.

A találmány szerinti foszfát szubsztituált bizmutvanadát vegyületek azzal jellemezhetők, hogy olyan bizmutvanadát anyagok, amelyekben a vanádium helyettesítő ionként foszfort és a bizmuthelyettesítő ionként alkáli-

földfémeket vagy cinket alkalmazunk. A vegyületek a



általános képlettel írhatók le, ahol az általános képletben

E jelentése alkáli földfém, cink vagy ezek keveréke, és G jelentése molibdén, wolfram, nióbium vagy ezek keveréke. A Bi E-vel történő moláris szubsztitúciója 0 és 40 % közötti, a V P-vel történő moláris szubsztitúciója 5 - 50% közötti, és a V G-vel történő moláris szubsztitúciója 0 - 40 % közötti. Az E/Bi előnyös moláris szubsztitúciója 0 - 30 %, és a P/V moláris szubsztitúciója előnyösen 5 - 30 %. Különösen előnyös rendszer 80 mol%  $BiVO_4$  - 20 mol%  $BiPO_4$  tartalmú. Előnyösen alkalmazható alkáliföldfém a kalcium. A (Bi,E) és a (V,P,G) jelölések azt jelölik, hogy a bizmut részben helyettesíthető egy vagy több E kationnal, és a vanádium részben helyettesíthető foszforral és kívánt esetben G kationokkal.

A találmány szerinti eljárással a pigmenteket az alábbi kalcinálási folyamattal állíthatjuk elő. Az általános kalcinálási eljárások a szakirodalomban jól ismertek. Alkalmazható eljárás például szilárdfázisú reakció magas hőmérsékleten, amelyben a megfelelő fénoxidokból és foszfátokból indulunk ki. Mint leírtuk, az általános eljárás során oxidok keverékét vagy bármely termikus lebomlásban

oxidokat szolgáltató sókeveréket kalcinálunk, amely só lehet például karbonát, nitrát, oxalát, hidroxid stb., úgy, hogy ezeket kívánt összetételnek megfelelő arányban alkalmazzuk. A kalcinálás hőmérséklete körülbelül 500 - körülbelül 900<sup>0</sup>C közötti lehet. Az optimális hőmérséklet az előállítani kívánt adott összetétel függvénye. Előnyösen magasabb hőmérsékletet alkalmazunk, hogy megkönnyítsük a reakciót és homogén terméket biztosítsunk.

A kalcinálás hőmérsékletének kritikus felső határértéke van, amelyet a folyékony fázis képződése szab meg.

A foszfor helyettesítést monobázisos ammóniumfoszfát, monobázisos alkálifém foszfátok, mint például nátriumfoszfát, és alkáliföldfém foszfátok jelenlétével érjük el. Előnyösen alkalmazható a nátriumfoszfát, mivel az alkálifém elősegíti a teljesebb reakciót és kiküszöböli az alkálikus oldat alkalmazásának szükségességét a következő őrlési eljárásban. Így, amennyiben ammóniumfoszfátot alkalmazunk, az alkálikus oldat jelenlétében végzett őrlési lépés alkalmazása szükséges.

A kalcinálás befejeződésekor a terméket hagyjuk lassan lehűlni. Például a terméket körülbelül 200<sup>0</sup>C és szobahőmérséklet közötti hőmérsékletre hűtjük körülbelül 3 - 24 óra időtartam alatt. Ezt követően a terméket a kemencéből

kivesszük, amennyiben szükséges szobahőmérsékletre hűtjük, és végül nedvesen őröljük. Azt tapasztaltuk, hogy az ilyen típusú őrlés olyan terméket eredményez, amely jobb optikai jellemzőjű, mint a szárazan őrölt termékek. A nedves őrlést például golyós, gömbös vagy homok őrőkben hajthatjuk végre. Általában a kalcinált terméket száraz aprításnak vetjük alá a nedves őrlés előtt. Az őrlés befejeződésekor a terméket leszűrjük, mossuk és szárítjuk, például 100 - 130<sup>o</sup>C hőmérsékleten, majd végül szárazon őröljük, például kalapácsos malomban.

Az eljárással kapott bizmutvanadát vegyületek igen jó pigment jellemzőjűek, különösen jó fényes sárga színűek és magas szintartósságúak. Kiválóan alkalmasak nagymolekulású szerves anyagok nagy választékának festésére, mint például gyanták, olajok és szerves polimerek festésére. Alkalmazhatók lakkokban, festékekben és tintákban.

A pigment jellemzők további javítására például a hőstabilitás, a fénystabilitás és a kémiai stabilitás javítására előnyös, ha a pigmenteket szervesetlen védőréteggel vonják be. Ilyen eljárásokat írtak le a 3,370,971 számú, a 2,639,133 számú és a 4,046,588 számú Amerikai Egyesült Államokbeli szabadalmakban.

Ebből a célból szervesetlen vegyületeket, például alumínium, titán, antimon, cérium, cirkónium vagy szilícium vegyületeket vagy cinkfoszfátot, vagy ezek keverékét választják le a festékvegyületekre. Különösen előnyösen alkalmazhatók a szilíciumdioxid  $\text{SiO}_2$  és az alumíniumfoszfát  $\text{AlPO}_4$  bevonatok. Ezt a leválasztást egy vagy több lépésben hajthatják végre. A bevonószer mennyisége a vegyület teljes tömegére vonatkoztatva általában 2 - 40%, előnyösen 2 - 20%, és különösen előnyösen 3 - 10%.

Bizonyos pigment jellemzők javítása céljából az így előállított vegyületeket ezen túlmenően textúra javító szerekkel kezelhetjük, amelyek lehetnek például hosszú szénláncú alifás alkoholok, észterek, savak vagy ezek sói, aminok, amidok, viaszok vagy gyanta-szerű anyagok, mint például abietinsav, hidrogénező termékek, észterek vagy ezek sói, továbbá nem-ionos, anionos vagy kationos felületaktív anyagok.

A találmány szerinti eljárást az alábbi példákon részletesen bemutatjuk. A példákban valamennyi részt tömegrészben adunk meg.

### 1. példa

69.9 rész bizmuttrioxidot, 21.9 rész vanádium-pentoxidot és 8.2 rész monobázisos nátriumfoszfát monohidrátot 4 óráig  $700^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten kalcinálunk. A kapott kalcinált anyagot ezután lehűtjük és golyós malomba visszük, amelyben nedvesen őrljük, amíg a pigment részecskeméretet elérjük. A kapott terméket ezután mosuk és szárítjuk. A termék, amely 80 mol%  $\text{BiVO}_4$  - 20 mol%  $\text{BiPO}_4$  szilárd oldat, világossárga színű.

Hasonló terméket állítunk elő 6.9 rész monobázisos ammóniumfoszfát valamint nátriumhidroxid oldatban végzett nedves őrlés alkalmazásával.

### 2. példa

Az 1. példa szerinti eljárásnak megfelelően járunk el, azzal az eltéréssel, hogy a kalcinálás előtt különböző mennyiségű kalciumoxidot keverünk az elegybe. Így olyan foszfát pigmenteket állítunk elő, amelyekben a bizmutvanadát különféle mol%-át helyettesítjük, és a helyettesítő kalciumfoszfát.

A pigment minőséget úgy határozzuk meg, hogy kidörzsölhető lakkot alkalmazunk, majd koloriméter segítségével színt

mérünk. Minden esetben 22.8 rész száraz pigmentet és 100 rész lakkot alkalmazunk tinta diszperzióként, amelyet lefestünk. Az alább megadott eredményeket L, a, b koloriméter méréseket alkalmazva nyerjük, ahol "L" jelentése fényesség, "a" jelentése vörös-zöld arány, ahol "+a" a vörösséget és a "-a" a zöldséget jelenti, és "b" jelentése sárga-kék arány, ahol "+b" a sárgaságot és "-b" a kékséget jelöli.

kálciumfoszfát mol%	L	a	b
0	81.3	- 8.8	+47.1
5	85.3	-11.0	+50.7
10	84.6	-10.7	+50.0
20	83.9	-10.9	+49.1
40	81.3	- 9.2	+44.4

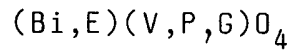
A fenti adatok jelzik, hogy a kapott pigmentek kiváló pigment jellemzőjűek.

A különféle pigmenteket szokásos savellenállási tesztvizsgálatnak is alávetettük, amelyben sósavat alkalmaztunk, és amelynek során rendkívül jó savval szembeni ellenállást tapasztaltunk.

Összefoglalva, látható, hogy a találmány szerinti eljárással javított módon kaphatunk pigment bizmutvanadát vegyületeket. A találmány szerinti eljárásba és pigmentbe beleértjük az eljárásban az anyagok arányában és minőségében végzett változtatásokat, amelyek a találmány szerinti eljárás lényegét nem érintik.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

## 1. Eljárás a



általános képletű vegyület előállítására, ahol az általános képletben E jelentése valamely alkáli földfém, cink vagy ezek keveréke és G jelentése molibdén, vanádium, niobium vagy ezek keveréke; a Bi E-vel történő moláris szubsztitúciója 0 - 40% közötti, a V P-vel történő moláris szubsztitúciója 5 - 50% közötti, és a V G-vel történő moláris szubsztitúciója 0 - 40% közötti, azzal jellemezve, hogy egy bizmut (III) só és egy foszfátot, amely lehet alkálifém foszfát, ammónium foszfát és alkáliföldfém foszfát elegyítünk, majd a keveréket 500°C - 950°C közötti hőmérsékleten kalcináljuk, ezután a kalcinált terméket lehűtjük és a terméket nedvesen őröljük.

## 2. Az 1. igénypont szerinti eljárás,

azzal jellemezve, hogy a kalcinálás előtt a keverékhez valamely alkáliföldfém só, cinksó, molibdát só, volframát só vagy nióbát só adagolunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás,  
azzal jellemezve, hogy az alkalmazott foszfát  
nátriumfoszfát.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás,  
azzal jellemezve, hogy az alkalmazott foszfát  
ammóniumfoszfát és a nedves őrlést alkálikus oldat jelen-  
létében végezzük.

5. Színezett szerves anyag,  
azzal jellemezve, hogy a szerves anyagot és az  
1. igénypont szerinti eljárással előállított vegyület ha-  
tásos színező mennyiségét tartalmazza.

6. Színezett szerves anyag,  
azzal jellemezve, hogy a szerves anyagot és az  
1. igénypont szerinti anyag szerves védőbevonattal ellá-  
tott formájának színezésben hatásos mennyiségét tartal-  
mazza.

**A meghatalmazott**

S.B.G. & K.  
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI  
ÉS SZABADALMI IRODA  
1061 BUDAPEST, DALSZÍNHÁZ U. 10.  
TELEFON: 153-3733

13 oldal  
nyit mellül  
Lados Zsuzsa