



53.397/PA

3000

254/91

A

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

KÖZZÉTÉTELI  
PÉLDÁNY

57815--

NSRQ: CO3C 1/00

*Eljárás*

✓ monoklin kristályszerkezetű, módosított bizmut-vanadát  
pigmentek előállítására

GIBA-GRIGY AG, Basel, CH

Feltaláló: SULLIVAN, Robert H., Washington, US

A bejelentés napja: 1991. 01. 24.

Elsőbbsége: 1990. 01. 25. (470 510) US

A bizmut-vanadátok és a helyettesített bizmut-vanadátok pigmentelő képességű, sárgászöld vegyületek, amelyek műanyagok színezésére és festékekhez adalékként használhatók. (US 4 115 141 és 4 111 142). Ezek monoklin kristályszerkezetű anyagok (béta-fergusonit), és többfokozata lecsapási

művelettel állíthatók elő.

As US 4 316 746. sz. szabadalmi leírásban bizmut-vanadát/molibdát és bizmut-vanadát/volframát pigmenteket írnak le; a bizmut-vanadát/molibdát scheelit-szerű kristályfázisból álló, míg a bizmut-vanadát/volframát kétfázisú termék.

As US 4 455 174. és a DE 3 221 338. sz. szabadalmi leírásokban további négy pigmentként ajánlották a bizmut-vanadát/molibdát-ot vagy a bizmut-vanadát/volframát-ot. Ezek cseppfolyós közegben előállított bizmut-vanadát és bizmut-molibdát és/vagy bizmut-volframát fázisokból álló, azaz többfázisú termékek.

As US 4 251 283. sz. szabadalmi leírásban olyan bizmut-vanadát bázisú pigmentek ismerhetők meg, amelyeket  $\text{BiPO}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  és alkáliföldfém-oxid vagy cink-oxid olyan keverékének kalcinálásával állítottak elő, amelyben  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :  $\text{P}_2\text{O}_5$  molaránya egyenlő 1-gyel. A  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :  $\text{V}_2\text{O}_5$  molarányát a specifikált fém-oxid arányához viszonyítva határozták meg. Ezekben a pigmentekben monoklin bizmut-vanadátot mutattak ki.

Végül az US 4 752 460. sz. szabadalmi leírásból bizmut-vanadát alapú szervetlen vegyületek ismerhetők meg. Ezek a bizmutot és vanádiumot helyettesítő ionokkal bíró anyagok tetragonális scheelit-szerű kristályszerkezetűek. Az utóbbi vegyületek előnyösen lecsapás útján állíthatók elő.

A találmány egy sorozat monoklin kristályszerkezetű, helyettesített bizmut-vanadát pigment kifejlesztésére vonatkozik.

Megállapítottuk, hogy egy sorozat olyan bizmut-vanadát

állítható elő, amelynek minden tagja monoklin kristályszerkezetű, és például az Úb 4 752 460. sz. szabadalmi leírásban olvasható eljárással előállított tetragonális vanadátokéval azonos, kitűnő pigmentálóképességű. Ezek az anyagok egyfázisúak és monoklin kristályszimmetriájuk, amint az röntgen-diffrakciós vizsgálattal kimutatható, és közvetlen kalcinálással állíthatók elő. Az összes szükséges kezelés után kapott végtermékek kitűnő pigmentálóképességűek, nagy színezőerejűek, jó hőállóságuk és vegyi behatásoknak is jól állnak ellen.

A találmány szerinti monoklin vegyületek általános képlete:



Az általános képletben A alkáliföldfémek vagy cinket vagy ezek keverékét jelenti; az A:Bi molarány pedig 0,05:1 és 0,66:1, előnyösen 0,1:1 és 0,4:1 közötti. Az előnyös alkáliföldfémek a kalcium és a bárium. A (B<sub>1</sub>, A) jelölés arra utal, hogy a bizmutot részben egy vagy több A kation helyettesíti.

A szabványforgó bizmut-vanadátok  $Bi_{1-x}A_xV_{1+x}O_{4+2x}$  általános képlettel is leírhatók, amely általános képletben az x értéke 0,047 és 0,4, előnyösen pedig 0,09 és 0,29 között lehet.

A vegyületek monoklin kristályfázisúak, amint az az adott területen jártas szakemberek által ismert, szokásos röntgen-diffrakciós műszerekkel végzett vizsgálattal kimutatható.

A találmány szerinti pigmentek előállíthatók a következő kalcinálási eljárással, ennek során a megfelelő kiindulási fémoxidok között növelt hőmérsékletű szilárdfázisú reakciók zajlanak le. Amint leírtuk, az eljárás során az előállítani



kivánt vegyületnek megfelelő összetételű, oxidokból vagy hőbomlás közben oxidokat eredményező vegyületekből, főleg sókból, például karbonátokból, nitrátokból, oxalátokból, hidroxidokból, stb.-ből álló keveréket kalcinálunk. A kalcinálási hőmérséklet kb.  $500^{\circ}\text{C}$  és kb.  $950^{\circ}\text{C}$  közötti lehet. Az optimális hőmérsékletet az előállítandó termék összetétele szabja meg. A reakció lezajlásának és a homogén termék előállításának megkönnyítésére előnyösek a magasabb hőmérsékletek. A kalcinálási hőmérséklet felső határát a folyékony fázis megjelenése szabja meg, ez a kritikus felső határ.

A kalcinálás befejeztével hagyjuk, hogy a termékek lassan hűljenek le. Például  $200^{\circ}\text{C}$ -ról szobahőmérsékletre 3-24 óra alatt csökkenhet a hőmérséklet. Ezután a komencét kiürítjük, ha szükséges a terméket szobahőmérsékletre hűtjük, és végül nedvesen, előnyösen alkalikus közegben, őrljük, például úgy mint ez az US 4 937 063. sz. szabadalmi leírásban olvasható. A nedves őrléshez használható például golyómalom, mikrogolyó-malom vagy homokmalom. Általában a kalcinált terméket előbb szárazon törjük, és csak azután őrljük nedvesen. Az őrlés végén a terméket lesszűrjük, mossuk és például  $100-130^{\circ}\text{C}$ -on szárítjuk, és végül esetleg még szárazon őrljük egy kalapácsos malomban.

Az előállított bizmut-vanadát vegyületek pigmentáló képességgel rendelkeznek, különösen ami a kivánatos fényes sárga színt és a nagy színezőerőt illeti. Kiválóan alkalmasak sokféle nagy molekulájú szervesanyag, így gyanták, olajok és szerves polimerek pigmentálására. Bekeverhetők lakkokba, festékekbe és nyomtintákba.

A pigmenteket előnyös szervesetlen védőréteggel bevenni,

hogy pigmentálóképességük tovább javuljon, például a fény- és hőállóság, valamint a vegyi hatásokkal szembeni ellenállás szempontjából. Ilyen eljárásokat ismertetnek az US 3 370 971. sz. és az US 3 639 133. sz., továbbá az US 4 046 588. sz. szabadalmi leírásokban. Ebből a célból, azaz a védőréteg előállítására szervesetlen anyagokat, például alumínium-, titán-, antimon-, cérium-, cirkónium- vagy szilíciumvegyületeket vagy cink-fosszátot vagy ezek keverékét csapják le a vegyületekre. A  $\text{SiO}_2$  vagy az  $\text{AlPO}_4$  rétegek különösen előnyösek. A lecsapás egy vagy több fokozatban hajtható végre. A bevonó ágens mennyisége a vegyület összmennyiségére vonatkoztatva célszerűen 2-40 tömeg %, előnyösen 2-20 tömeg % és különösen előnyösen 3-10 tömeg %.

Bizonyos pigmentáló tulajdonságok javítására az előállított vegyületeket még kiegészítőleg textura-javító ágensekkel is kezelhetjük, például hosszú szénláncú alkoholokkal, észterekkel, savakkal vagy sóikkal, aminekkel, amidekkel, viasszal vagy gyantasterű anyagokkal, így abietinsavval, hidrogénezett termékekkel, ezek észtereivel vagy sóival, továbbá nemionos, anionos vagy kationos felületaktív anyagokkal.

A következő példákkal a találmány kiviteli alakjait tovább illusztráljuk. A példákban a részek mindig tömegrészeket jelentenek, kivéve ha másképp utalunk.

#### 1. példa

Egy kalcináló edénybe alaposan összekevert és homogénizált, 1864 rész  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ból, 818,55 rész  $\text{V}_2\text{O}_5$ -ből és 100 rész  $\text{CaCO}_3$ -ból álló keveréket töltünk. A keveréket közelítőleg

760°C-ra felhevítjük és kb. 4 órán át azon tartjuk. Lehűlés után az anyagot a részecskeméret csökkentésére alkalikus közegben őröljük, az oldható termékek eltávolítására mossuk, majd szárítjuk. A fényes sárga pigmentben a Ca:Bi mólarány 0,125:1, és a röntgendiffrakciós kép szerint a termék monoklin bizmut-vanadát.

### 2. példa

As 1. példát ismételjük meg assal az eltéréssel, hogy 1092 rész  $V_2O_5$ -ből, 1864 rész  $Bi_2O_3$ -ből és 394,7 rész  $BaO_3$ -ből álló keveréket kezelünk a jelzett módon. A fényes sárga pigmentben a Ba:Bi mólarány 0,25:1, és a röntgendiffrakciós kép szerint a termék monoklin bizmut-vanadát.

### 1. példa

As 1. példát ismételjük assal az eltéréssel, hogy 65,9 rész  $Bi_2O_3$ -ből, 32,12 rész  $V_2O_5$ -ből és 1,97 rész CaO-ból álló keveréket kezelünk a jelzett módon. As előállított fényes sárga pigmentben a Ca:Bi mólarány 0,053:1 és a röntgendiffrakciós kép szerint a termék monoklin bizmut-vanadát.

Összefoglalva, látható, hogy a találmány értelmében egy sorozat monoklin kristályszerkezetű bizmut-vanadát állítható elő. As eljárásban, as arányokban és as anyagokban sokféle variáció lehetséges anélkül, hogy a következő igénypontok eltelni kéréből kilápnánk.

### Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás monoklin,



Általános képletű vegyület előállítására, amely képletben A alkáliföldfém, cinket vagy ezek keverékét jelenti, és amelyben az A:Bi mólarány 0,05:1 és 0,66:1 közötti, a s s a l j e l l e m e s v e , hogy a prekursor anyagokat, így oxidokat vagy sókat összekeverünk, a keveréket 500-950<sup>o</sup>C közötti hőmérsékleten kalcináljuk, majd a kalcinált keveréket hűtjük és őrljük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a s s a l j e l l e m e s v e , hogy olyan vegyületet állítunk elő, amelynek képletében az A kalciumot vagy báriumot jelent.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a s s a l j e l l e m e s v e , hogy olyan vegyületet állítunk elő, amelyben az A:Bi mólarány 0,1:1 és 0,4:1 közötti értékű.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a s s a l j e l l e m e s v e , hogy a terméket szervesetlen védőréteggel vonjuk be.

5. Eljárás színezett szerves anyag előállítására, a s s a l j e l l e m e s v e , hogy a szerves anyagot hatáson színezéshez szükséges mennyiségű 1. igénypont szerinti vegyülettel összekeverjük.

6. Eljárás színezett szerves anyag előállítására, a s s a l j e l l e m e s v e , hogy a szerves anyagot hatáson színezéshez szükséges mennyiségű 4. igénypont szerinti vegyülettel összekeverjük.

7. Az 1. igénypont szerinti vegyület alkalmazása, a s s -  
s a l j e l l e m e s v e , hogy szerves anyagokat színe-  
sünk vele.

8. A 4. igénypont szerinti vegyület alkalmazása, a s s -  
s a l j e l l e m e s v e , hogy szerves anyagokat színe-  
sünk vele.

9. A  $(B_1, A)VO_4$  általános képletű vegyület, a s s a l  
j e l l e m e s v e , hogy a képletben szereplő A alkáli-  
földfémek vagy cinket vagy pedig ezek keverékét jelenti; az  
A:B<sub>1</sub> molarány 0,05:1 és 0,66:1 közötti értékű; és a vegyület  
monoklin kristályszerkezetű.

A meghatalmazott

S.B.G. & K.  
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI  
ÉS SZABADALMI IRODA  
1061 BUDAPEST, DALSZÍNHÁZ U. 10.  
TELEFON: 153-5723

*Soldal  
rajz nélkül*

*Lajos Zmura*