



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: P 95 02447
(22) A bejelentés napja: 1995. 08. 18.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 44 29 532.4 1994. 08. 19. DE

(40) A közzététel napja: 1996. 03. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1999. 01. 28.

(11) Lajstromszám:

215 469 B

(51) Int. Cl.⁶

C 01 G 35/00
C 04 B 41/00
C 08 K 3/28
C 09 D 17/00

(72) Feltalálók:

dr. Jansen, Martin, Bonn (DE)
Letschert, Hans-Peter, Bonn (DE)

(73) Szabadalmas:

CERDEC AG. Keramische Farben, Frankfurt/Main (DE)

(74) Képviselő:

S. B. G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

(54)

Oxidnitrid-bázisú festékpigmentek, eljárás előállításukra és alkalmazásuk

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás, lényegében sárgától vörösig terjedő tartományba tartozó színű, perowskit-, spinell-, piroklór- vagy elpazolitszerkezetű oxidnitridek előállítására, mimellett az oxidnitrid szerkezeti képletében két vagy három kation különböző elemeket tartalmaz, és legalább két kation +1 és +6 közötti eltérő vegyértékkel rendelkezik, magában foglalva egy olyan por alakú keverék nitridáló körülmények közötti izzítását, amely oxidnitridképző fémvegyületeket tartalmaz az oxidnitrid szerkezeti képlet szerinti kationjaival, és így a kristályszerkezetet meghatározó atomarányban.

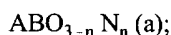
A találmány szerinti megoldást az jellemzi, hogy az izzítandó keverék legalább egy mineralizátort tartal-

maz, és az oxidnitrid színét egy kristályszerkezeten belül a nitrogén:oxigén atomarányon keresztül állítjuk be, mimellett az oxidnitridképző fémvegyületek keverékében egy első kationnak egy egységgel nagyobb vegyértékű második kationnal való lépésenkénti szubsztitúciójával az N/O arányt növeljük, és így az abszorpció élt a hosszú hullámhossz irányába eltoljuk, vagy az oxidnitridképző fémvegyületek keverékében egy első kationnal, egy egységgel alacsonyabb vegyértékű második kationnal való lépésenkénti szubsztitúciójával az N/O arányt csökkentjük és így az abszorpció élt a rövid hullámhossz irányába eltoljuk.

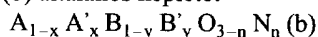
A találmány tárgyát képezi eljárás oxidnitrid bázisú festékpigmentek színének azok előállítása során történő beállítására, az eljárással előállítható festékpigmentek, különösen a sárgától a vörös spektrumba tartozó, megnövelt fényű festékpigmentek, valamint ezek alkalmazása.

A festékpigmentek alkalmazásuk módjától, és a velük színezett tárgyak használatától függően különböző károkat szenvedhetnek. Az olyan tárgyakból, amelyek oxidos, szulfidos vagy szelenides bázisú nehézfém vegyületekkel színezettek vagy ilyen anyagok felhasználásával díszítettek, savas vagy lúgos oldatokkal történő érintkezés esetén toxikológiailag problematikus komponensek – például spinelekből nikkel, kobalt vagy króm, kadmium-szulfid sárgából kadmium, és kadmium-szulfoszelenid vörösből, illetve -narancsból kadmium és szelén – szabadulhatnak fel. Egy további probléma az, hogy az ily módon színezett tárgyak szemétként tárolása, és szemétként berendezésekben történő elhelyezése során mérgező nehézfémek válnak szabaddá. Különös igény mutatkozik olyan, a sárgától vörösre terjedő spektrumtartományba tartozó pigmentek felkutatására, amelyek toxikológiailag kevésbé problematikus komponenseket tartalmaznak, mint az előbbieken nevezett kadmimpigmentek. Gazdaságossági szempontból – egy olyan, teljes pigmentpaletta előállításánál, amely a színspektrum egy nagyobb részét fedi le – érdekes, hogy a színt az egyes nyersanyagok mennyiségének változtatásával biztonsággal lehessen beállítani, amint ez a Cd(S,Se) – esetében lehetséges.

A 2 573 060 számú francia szabadalmi leírásból ismeretesek olyan nitridek és oxidnitridek, amelyek a perowszkitszerkezetben kristályosodnak és (a) általános képletűek:



ismertetik a (b) általános képletet



is, mely képletben:

A és A' jelentése 1–4-ig terjedő vegyértékű kation, így például Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , valamint Ln^{3+} (Ln = ritkaföldfém elem) Bi^{3+} -ion, és

B, valamint B' jelentése 3–6-ig terjedő vegyértékű kation, ezen belül Nb^{5+} , Ta^{5+} , további Ti^{4+} vagy Zr^{4+} kation, továbbá

n jelentése 0-nál nagyobb és 3-nál kisebb szám, és x és y jelentése 0-nál nagyobb és 1-nél kisebb szám.

Ebben a leírásban azonban konkrétan csak olyan $ABO_{3-n}N_n$ általános képletű vegyületeket ismertetnek, melyekben A jelentése két azonos értékű, egyidejűleg jelenlévő ion lehet. Felhasználási területként a szigetelőanyagokat és nem a festékpigmenteket nevezik meg. Kizárólag csak a $BaTaO_2N$ (gesztenyebarna) és az $SrTaO_2N$ (narancs) színét ismertetik.

A 2 573 060 számú francia szabadalmi leírás szerint a nevezett oxidok úgy állíthatók elő, hogy egy, az A kationnal képezett oxidból, oxidnitridből vagy nitridből, és a B kationnal képezett oxidból, oxidnitridből vagy nitridből álló porkeveréket nitrogén vagy ammónia-atmoszférában izzítanak. Az A és B elemek oxidjaiból és ammóniáiból kiindulva izzítási hőmérsékletként

1000 °C-ot, és izzítási időtartamként mintegy 48 órát adnak meg.

Az előzőekben értékelt eljárás reprodukálása során megállapítottuk, hogy az ezzel az eljárással előállított oxidnitridek színárnyalatának nincs elegendő fénye, ezért kolorisztikai szempontból nem vonzóak. Hátránya továbbá ennek az eljárásnak az igen hosszú reakcióidő és ugyanakkor igen magas hőmérséklet. A 2 573 060 számú francia szabadalmi leírás nem ismerteti és nem is sejtet olyan intézkedést, mely szerint a b) képletben az x és/vagy y indexek variálása útján meg lehet szabni az oxidnitrid színét.

A közzé még nem tett P 43 17 421.3 számú német szabadalmi leírás az $LnTaON_2$ általános képletű – ahol Ln jelentése valamely ritkaföldfém – oxidnitridek előállítására egy javított eljárást ír le. Ezzel az eljárással megnövelt fényű termékeket kapunk, amelyek színezékként műanyagok színezésére alkalmasak. A nevezett színezékek azonban csak a narancssárgától vörösbarnáig terjedő színeket fogják át. Emellett itt néhány, meglehetősen drága ritkaföldfém kiindulási anyagról van szó. Ismeretesek az $Ln_2Ta_2O_5N_2$ általános képletű oxidnitridek is, amelyek piroklór-szerkezetben kristályosodnak [lásd J. Solid State Chem. 107. köt., 1. sz., 39–42. old.; (1993)].

A jelen találmánynak feladata az eddig rendelkezésre álló, oxidnitrid bázisú festékpigmentek palettájának bővítése, és ezzel egyidejűen egy olyan egyszerű eljárás szolgáltatása, melynek segítségével az oxidnitridek előállítása során, a szín beállítását az oxidnitridet képző alapanyagok mennyiségének változtatása teszi lehetővé. A további találmányi feladata olyan perowszkitszerkezetű oxidnitridek szolgáltatása, amelyek a 2 573 060 számú francia szabadalmi leírásból ismert oxidnitridekkel szemben nagyobb fényű színnel tűnnek ki, és ezért festékpigmentként alkalmasak. Ezeknek az oxidnitrideknek át kell fogniuk az egész, sárgától vörösre terjedő színspektrumot. Végül, ezek a termékek toxikológiailag csak veszélytelen komponenseket tartalmazhatnak. Egy további feladat arra irányul, hogy a már ismert előállítási eljárást oly módon hajtsuk végre, hogy a kívánt nagyfényű oxidnitrideket kapjuk meg, mégpedig előnyös módon rövidebb reakcióidő alatt, mint ez az eddig ismert eljárások útján lehetséges volt. Végül egy további találmányi feladat a találmány szerinti, nagyobb színfényrel rendelkező oxidnitridek festékpigmentként történő alkalmazása.

Eljárást fejlesztettünk ki szerkezeti képletükben két vagy három különböző Q, R, S kationt – melyek közül legalább kettőnek a töltése +1 és +6 között van – tartalmazó oxidnitridek színének beállítására, oxidnitrid-képző fémvegyületeknek az oxidnitrid kationjaival, a szerkezeti képletnek megfelelő, és ezzel a kristályszerkezetet meghatározó atomarányban, nitridáló körülmények között végzett por alakú keverékének izzítása útján, melyre jellemző, hogy az oxidnitrid kristályszerkezet megtartása mellett, az oxidnitrid abszorpciója nagy hullámhossz irányba történő eltolása érdekében a nitrogén/oxigén atomarányt n ekvivalens mennyiségű oxigénnek n ekvivalens mennyiségű nitrogénnel végzett

helyettesítésével oly módon növeljük, hogy az izzítandó keverékben valamely q vegyértékű Q kationt n ekvivalens mennyiségű $q + 1$ vegyértékű R kationnal cserélünk ki, ahol n jelentése tetszőleges, 0-nál nagyobb szám, és q atomjainak a szerkezeti képlet szerinti száma – R és q távolléte mellett – 1 és 5 közötti szám, és az abszorpciótartomány rövid hullámhossz irányba történő eltolása végett fordítva járunk el.

További igénypontjaink az eljárás előnyös fogantatási módjaira vonatkoznak.

A találmány szerint lehetőség van arra, hogy a szín-spektrumon belül meghatározzuk az általában sárgától vörösig terjedő sávban lévő színt pusztán azáltal, hogy az oxidban jelen lévő kationok mennyiségét változtatjuk. Egy meghatározott kristályszerkezetű oxidnitridből kiindulva, a Q kation lépésenként, valamely nagyobb vegyértékű R kationnal végzett szubsztitúciója útján a nitrogén/oxigén arány növelhető, és ezzel a szín a hosszabb hullámhossz felé tolható el; és fordítva, valamely R kation lépésenként egy egységgel kisebb Q kationra végzett szubsztitúciójával a nitrogén/oxigén atomarány, és ezzel a szín a rövid hullámhossz felé tolható el. A leírt intézkedésekkel így egy Q kationt, egy R kationt és egy S kationt tartalmazó fémvegyületből egyszerű módon olyan pigmentpaletta építhető fel, amely a színek nagy részét átfedi. A Q , R és S kationok esetében 1–6 értékű, előnyösen 2–5 értékű kationokról van szó. Az említett oxidnitridek esetében olyan oxidnitridekről van szó, amelyek három különböző kationt tartalmaznak. Csak egy sorozat határeset tagjainál lehet szó olyan oxidnitridekről, amelyek csak két különböző kationt tartalmaznak.

Az említett oxidnitridek rendszerint a perowszkitszerkezetben, a piroklórszerkezetben, a spinellszerkezetben vagy az elpasolitszerkezetben kristályosodnak. Mindegyik kristályszerkezethez egy bizonyos szerkezeti képlet is rendelhető. Egy ABO_2N képletű, perowszkitszerkezetben kristályosodó oxidnitridből kiindulva A -nak egy nagyobb, A' vegyértékű kationnal lépésenként végzett kicserélésével olyan $A_{1-x}A'_xBO_{2-x}N_{1+x}$ általános képletű oxidnitrid nyerhető, melynek színe a megnövelt N/O atomarányának megfelelően a nagy hullámhosszú tartomány irányába van eltolva. Ezzel analóg módon az $ABON_2$ általános képletű, perowszkitszerkezetben kristályosodó oxidnitrid, a B kation egy egyetlen vegyértékkel kisebb B' kationnal lépésekben végzett helyettesítésével olyan $AB_{1-x}B'_xO_{1+x}N_{2-x}$ általános képletű oxidnitrid alakítható, melynek abszorpcióhatára a rövid hullámhossz irányába van eltolva. A határesettagok ($x = 0$ és $x = 1$) abszorpcióhatárát a jelen lévő kation szabja meg.

A találmányi eljárás szerint előállíthatók olyan oxidnitrid bázisú új festékpigmentek, amelyek nitrogén/oxigén atomaránya a szín meghatározása tekintetében meghatározó. E tekintetben előnyösek az olyan

$$A_xA'_{2-x}B_2O_{5+x}N_{2-x} \quad (\text{Ia}) \text{ vagy}$$

$$A'_2B_2B'_yO_{5+y}N_{2-y} \quad (\text{Ib})$$

általános képletű vegyületek, melyekben az A , A' , B és B' szubsztituense jelentése a következő:

A jelentése Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} ion;

A' jelentése Ln^{3+} (ritkaföldfém elem), Bi^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ion;

B jelentése V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{5+} , W^{5+} ion;

B' jelentése Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Ge^{4+} , Si^{4+} , Nb^{4+} , Ta^{4+} és

x , valamint y jelentése 0 és 2-nél kisebb szám, az $Ln_2Ta_2O_5N_2$ kivételével

vagy a spinell-szerkezetben kristályosodó

$C D_{2-m} D'_m O_{4-m} N_m$ (IIa) vagy

10 $C_{1-n} C'_n D_2 O_{4-n} N_n$ (IIb)

általános képletű vegyületek, melyekben

C , C' , D és D' jelentése egy vagy több következő kation:

C esetében: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ion,

15 D esetében: Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} ion;

D' esetében: Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Ge^{4+} , Si^{4+} , Nb^{4+} , Ta^{4+} ion;

20 C' esetében: Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} ion; és

m jelentése 0-nál nagyobb és 1 közötti szám

vagy az elpasolit-szerkezetben kristályosodott

25 $A'_2 Q B' O_{5-z} N_{1+z}$ általános képletű vegyületek, melyek képletében

Z jelentése 0, 1 vagy 2, és abban az esetben, ha Z jelentése 1, akkor Q jelentése háromértékű A'' fémion, és abban az esetben, ha Z jelentése 2, akkor Q jelentése egy olyan D fémion, ami

30 az $A'_2 C B O_5 N$ (IIIa)

$A'_2 A'' B O_3 N_3$ (IIIb)

$A'_2 D' B O_3 N_3$ (IIIc)

képletnek felel meg, ahol A' , B és C jelentése az előzőekben megadott, és A'' jelentése Ln^{3+} vagy Bi^{3+} ion és

35 D' egy négyvegyértékű fémion.

Az előzőekben említett piroklór-, spinell- és elpasolitszerkezeteknél az $Ln_2Ta_2O_5N_2$ vegyületcsoport kivételével új oxid-nitridekről van szó.

Végül, az előzőekben tárgyalt eljárással előállíthatók perowszkitszerkezetű, képletük szerint korábban ismert oxidnitridek is. Egy, az alábbiakban közelebbről leírt előnyös eljárásfogantatási mód – a mineralizátorok jelenlétében végzett izzítás – segítségével azonban olyan oxidnitridek nyerhetők, amelyeknek nagyobb a színténye, mint a korábban ismert eljárásokkal előállított termékeké. Itt perowszkitszerkezetű oxidnitrid bázisú festékpigmentekről van szó, melyeknek nitrogén:oxigén atomaránya a szín tekintetében meghatározó, és amelyek

50 $A_{1-u}A'_u B O_{2-u}N_{1+u}$ (IV)

vagy

$A' B_{1-w}B'_w O_{1+w}N_{2-w}$ (V)

általános képletű, ahol

A , A' , B és B' jelentése egy vagy több alábbi kation

55 A : Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ,

A' : Ln^{3+} (ritkaföldfém), Bi^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ,

B : V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} ,

B' : Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Ge^{4+} és

60 u jelentése olyan szám, amely 0 és 1-nél kisebb közötti.

A találmány szerint előállítható perowszkittípusú, megnövelt színfényű oxidnitrdek valamely (IV) vagy (V) általános képletű vegyülettípus alappal és kiválasztott A, A' és B vagy A', B és B' kationokkal a teljes színspektrumot lefedik körülbelül a sárga-zöld és a vörös szín között. Egyes esetekben e határokon kívül eső színek is elérhetők. A találmány szerint nyerhető oxidnitrdek éles abszorpciós határvonalakkal tűnnek ki. Abszorpciós határvonalak az olyan termékekkel szemben, amelyeket a korábban ismert eljárással ugyanazon fémvegyületekből nyertek, többnyire a nagyobb hullámhossz irányába vannak eltolva. A (IV) képletben az u, és az (V) képletben a w számértékének megválasztásával ugyanakkor megszabjuk az oxigén:nitrogén atomarányt. Az olyan (IV) képletű termékek, amelyeknek u értéke 1 körüli és az olyan (V) képletű termékek, amelyeknek w értéke 0 körüli, általában a vörös tartományban vannak, míg az olyan termékek, amelyeknek u értéke 0 körül és w értéke 1 körül van, általában a sárga tartományban. Annak érdekében, hogy a színt egy sárga színárnyalatról egy vörösebb színárnyalat felé toljuk el, az oxidnitrdek előállításakor u és w értékét úgy választjuk meg, hogy a nitrogén:oxigén atomarány növekedjen; ha az a célunk, hogy a színárnyalatot egy vörös árnyalattól sárga színárnyalat irányába toljuk el, akkor u-t és w-t úgy választjuk meg, hogy a nitrogén:oxigén atomarány csökkenjen. Ezáltal lehetővé válik, hogy egy, az A, A' és B, illetve az A', B és B' kationokat tartalmazó porkeverék izzításával a képlet szerinti sztöchiometriai arányban sárgától vörösig terjedő színű festékpigmenteket állítsunk elő, és ily módon három, különböző kationokat tartalmazó fémvegyület felhasználásával az u, illetve a w értékének variálásával egy, a sárga-zöld és a vörös szín közötti pigmentpalettát építsünk fel. Ezzel analóg intézkedéseket végzünk az (I), (II) és (III) általános képletű oxidnitrdek előállításánál is a színnek a beállítására.

Különösen előnyös módon állíthatók elő és használhatók festékpigmentként a perowszkitszerkezetben kristályosodó olyan (IV) általános képletű oxidnitrdek, amelyekben A jelentése Ca^{2+} , Sr^{2+} vagy Ba^{2+} ion, A' jelentése Ln^{3+} ion, B jelentése Ta^{5+} és u jelentése 0 és 1 közötti szám. Ln jelentése valamely 21, 39, 57–60 vagy 62–71 rendszámú ritkaföldfém, előnyösen lantán. Hogy milyen mértékben változik a szín a nitrogén:oxigén atomarány változtatásával, erre vonatkozóan a 3. példa és az 1. ábra ad felvilágosítást. Ez utóbbin a $\text{Ca}_{1-u}\text{La}_u\text{TaO}_{2-n}\text{N}_{1+u}$ rendszerben az abszorpciós határvonal függését ábrázoltuk az x értékéből. Az 1. ábra a regressziós egyenest is feltünteti. A 3. ábra a nevezett rendszer három oxidnitrdekének transzmissziós spektrumát tünteti fel.

Az olyan átalakítandó, oxidnitrdek képző vegyületek esetében, amelyek minden esetben egy vagy több, azonos vagy különböző, előnyös módon azonban azonos, a mindenkori A, A', B, B', C, C', D, D' és A'' csoportba tartozó kationokat tartalmaznak, a már említett anyagfélésegekről, előnyösen oxidokról, vegyes oxidokról, hidroxidokról, oxid-hidrátokról, karbonátokról, nitrátokról, kloridokról, oxid-kloridokról, oxidnitrdekről és oxalá-

tokról van szó. Az átalakítandó fémvegyületek alatt azonban olyan vegyületeket is értünk, amelyek egyidejűleg két vagy több különböző vegyértékű kationt, vagyis két, az A, A', B, B', C, C', D, D' és A'' csoportba tartozó kationt tartalmaznak, így például vegyes oxidokat.

Az eljárás egy előnyös foganatosítási módjánál az izzítandó keverék az átalakítandó fémvegyületek legalább egyikét valamely halogenid, oxihalogenid vagy nitrálhalogenid alakjában, és az átalakítandó fémvegyületek legalább egyikét egy vagy több, oxigénatomot tartalmazó fémvegyület, mint oxid, hidroxid, oxidnitrát, karbonát vagy nitrát alakjában tartalmazza.

Az olyan előnyös oxidnitrdek, melyekben B jelenléte 5 vegyértékű tantál, Ta_2O_5 felhasználásával, különösen előnyösen azonban $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ képletű tantál (V)-oxidhidrát felhasználásával állíthatók elő, ahol aq jelenléte hidrátvíz, és aq mennyisége 14–17 tömeg% (lásd a 4 234 938 számú német szabadalmi leírást).

Az eljárás egy különösen előnyös foganatosítási módjánál, amely különösen nagyfényű festékpigmentekhez vezet, az izzítandó keveréknek a találmány szerint leglényegesebb komponense egy mineralizátor, amely ebben az esetben lehet egyetlen anyag vagy pedig egy anyagkeverék. A mineralizátorként hatásos alkáli- vagy alkáliföldfém-halogenidek közül azok használhatók előnyösen, amelyeknek olvadáspontja az izzítási hőfok alatt van. Különösen alkalmasak a lítium, nátrium, kálium, magnézium, kalcium, bárium és stroncium alkáli- és alkáliföldfém halogenidjei, különösen fluoridjai és/vagy kloridjai. Az izzítandó keverékben egyidejűen úgy mineralizátorként, mint olyan fémvegyületként hathatnak a halogenidek, melyeknek kationja az izzítási művelet alatt végbemenő szilárd anyag a reakció folyamán beépítődik az oxidnitrdekbe.

A mineralizátorok egy további csoportjánál a szén-sav vagy valamely 1–4 szénatomos mono- vagy dikarbonsav ammóniumsóiról van szó; e tekintetben az ammónium-karbonát, ammónium-bikarbonát, ammónium-acetát és ammónium-oxalát előnyösek. Felhasználhatók végül mineralizátorként a kén, a kénvegyületek, valamint fluoridok, mint a nátrium-alumínium-fluorid (Na_3AlF_6), nátrium-szilícium-fluorid (Na_2SiF_6), valamint az alumínium-trifluorid (AlF_3) is.

A felhasznált mineralizátormennyiség tág határok között változhat, nevezetesen lehet az átalakítandó, és ily módon az oxidnitrdek képező fémvegyületek egy tömegrészére számított 0,1–10 tömegrész. Előnyös módon egy vagy több, az átalakítandó fémvegyületek izzítandó keveréke 1 tömegrészére számított 0,5–5 tömegrész mineralizátort használunk.

Az átalakítandó fémvegyületet és egy vagy több mineralizátort tartalmazó izzítandó keveréket a tulajdonképpeni izzítási művelet előtt célszerűen összekeverjük és homogenizáljuk. Különösen jó homogenizálás érhető el a porkeveréknek egy intenzív malomban, különösen golyósmalomban végzett kezelésével. Alternatív módon úgy is eljárhatunk, hogy egy vagy több mineralizátort az átalakítandó fémvegyületek egy részével vizes oldat vagy szuszpenzió alakjában az oxidnitrdek képző vegyületek és/vagy mineralizátorok

por alakú maradék részével érintkeztetjük; az oldó-, illetve szuszpendálószer elpárologtatása után a keveréket – adott esetben egy további őrlési művelet után – izzítjuk.

A tulajdonképpeni izzítási művelet kemencében, valamely nitrogénforrást, előnyösen ammóniát tartalmazó redukáló atmoszférában történik. A nitrogénforráson, mint ammónián és/vagy nitrogénen kívül a kemenceatmoszféra egy szénhidrogén-, mint metán-, etán-, propán- vagy butánforrást, valamint hidrogént és/vagy egy vagy több nemesgázt tartalmazhat. Az atmoszféra előnyösen lényegében 10–100 térfogatrész ammóniából és 0–90 térfogatrész nitrogénből áll. Különösen előnyös módon olyan atmoszférát alkalmazunk, amely túlnyomórészt ammóniából áll, de amely az ammóniára számított 10 mol%-ig terjedő mennyiségű nitrogént és/vagy metánt tartalmazhat. A kemencébe vezetett nitridáló atmoszféra lehetőleg vízmentes kell legyen. Azért, hogy a például lényegében ammóniából álló kemenceatmoszféra, legalábbis részben visszanyerhető legyen, célszerű azt egy szárítóberendezésen átengedni és újra felhasználni.

Az izzítási műveletet addig folytatjuk, míg a felhasznált nyersanyagokból egy fázistiszta oxidnitrid képződött. Az izzítási hőfok 700–1250 °C, általában 1100 °C-nál alacsonyabb, többnyire 700 °C és 1000 °C között, különösen előnyösen 800 °C és 900 °C között van. 800–900 °C izzítási hőfok és lényegében ammóniából álló kemenceatmoszféra mellett az izzítási időtartam mintegy 10–40 óra.

A jelenlévő mineralizátorok az izzítási művelet alatt bomlás vagy szublimálás útján már távoznak az izzítási keverékből. Kívánt esetben, vagy ha erre szükség van, az izzítási művelet után a jelen lévő mineralizátorkomponensek eltávolítása céljából egy nedves kezelés iktatható be. A nedves kezelés egy szokásos, például golyósmalomban végzett őrlési művelettel iktatható be. A nedves kezelésre olyan vizes oldatok szolgálnak, melyeknek pH-értéke előnyösen semleges vagy legfeljebb gyengén savanyú.

Egy vagy több mineralizátor találmány szerinti használata útján meglepetésszerűen lehetővé vált fényesebb színű oxidnitridek előállítása, mint ez az eddig ismert eljárásokkal lehetséges volt. A mineralizátorok jelenlétében kapható, oxidnitridekkel szemben a mineralizátorok távollétében ugyanazokból a felhasznált anyagokból, ugyanolyan mólarányokkal előállított, megnövelt fényű oxidnitridek lényegesen mattabbak és többnyire barnább színűek. Feltételezzük, hogy az előnyös, találmány szerinti oxidnitridek nagyobb színfénye annak következménye, hogy az előnyös, találmány szerinti eljárás tökéletesebb átalakulást, ezzel nagyobb fázisegységet és az eljárás által meghatározott nagyobb szemcsehomogenitást, valamint szűkebb szemcseméret-eloszlást eredményez.

Nem volt előre látható, hogy mineralizátorok felhasználásával az izzítási eljárás gyorsítható, és egyidejűleg az oxidnitridek nagyobb tisztaságban képződnek, ezáltal nagyobb lesz a színintenzitásuk és színfényük, mint az eddig ismert eljárások során. Az átalakí-

tandó fémvegyületek számát meglepetésszerűen növelni lehetett, és az eljárás egy speciális foganatosítási módjánál az izzítandó keverékben lévő nyersanyagok száma egyszerűsíthető, amennyiben fémhalogenidek, fémoxid-halogenidek vagy fémnitrid-trihalogenidek egyidejűleg, mint fémvegyületek és mint mineralizátorok használhatók fel. A nitrogén oxigénhez viszonyított, találmány szerinti atomarányának változtatásával az azonos szerkezetű, és azonos kationokat tartalmazó oxidnitridekben egyszerű módszerekkel lehetővé válik egy, a színspektrum széles tartományán belüli komplett színpaletta felépítése. A kristályszerkezet és a kationok megválasztásával szabályozható a színpaletta szélessége, a színmélység és a színkarakter.

A találmány szerinti előnyös eljárással nyerhető (I)–(V) általános képletű oxidnitridek nagy színfénye alapján e termékek számára új alkalmazási terület, nevezetesen festékpigmentként történő alkalmazási lehetőségük nyílik meg. Az eddig ismert eljárásokkal előállított perowszkitszerkezetű oxidnitridek festékpigmentként történő felhasználásának akadályát képezték eddig kolorisztikai szempontból a kevésbé vonzó színek, valamint a nem elegendő színfény. A találmány szerinti előnyös eljárás módot ad ennek a hiányosságnak a kiküszöbölésére, úgyhogy most már lehetőség van olyan új, hőfokstabilis pigmenteknek az egész, sárgától a vörösig terjedő színspektrumon belüli rendelkezésre bocsátására, amelyek toxikológiai szempontból veszélyes fémeket nem tartalmaznak.

A találmány szerint előállítható festékpigmentek alkalmasak műanyagok, lakkok, nyomdafestékek és tinták, valamint kozmetikai cikkek színezésére. Az oxidnitridek nagy hőstabilitása lehetővé teszi a műanyagok masszában történő színezését, és ezt követő extrúzióját, valamint beégető lakkokban történő felhasználását. Meglepetésszerűen azt is találtuk, hogy az oxidnitridek beégethető üvegszínezékek és 700 °C-nál alacsonyabb, előnyösen 650 °C-nál alacsonyabb hőfokon beégethető zománcok előállítására is alkalmasak. Minthogy a szakterület éppen az üvegszínezékek területén a legfinomabb színárnyalatokban érdekelt, így e célra a jelen találmány szerint előállítható festékpigmentek használhatók fel. Az oxidnitrideken, mint festékpigmenteken kívül az üvegszínezékek alacsony hőfokon olvadó üvegfitteket is tartalmaznak, körülbelül olyanokat, amelyek 450 °C és 650 °C, különösen 450 °C és 600 °C közötti hőfokon égethetők be.

Az alábbi példák a szín beállítására szolgáló eljárást ismertetik, bemutatják néhány különösen előnyös, találmány szerinti festékpigment előállítását, és spektrálfotométerrel történő kolorisztikai minősítését a kapott transzmissziós spektrumokkal, valamint az ebből a CIE–Lab–System-mel (DIN 5033 szerint) kiszámított L*, a* és b* színértékeket.

1. példa

0,0184 g lantán-oxid (La_2O_3), 0,1902 g kalcium-karbonát (CaCO_3), 0,4419 g tantál-pentoxid (Ta_2O_5)

keverékéhez 0,5 g kalcium-kloridot (CaCl_2) és 0,5 g kálium-kloridot (KCl) adunk, és a keveréket 30 perces, golyósmalomban végzett őrléssel homogenizáljuk. Ez után a keveréket egy kis korundcsónakban, egy kívülről fűtött reaktorcsőben 40 órán át 850°C hőfokon ammónia átáramoltatás (10 l/óra sebesség) mellett izzítottuk, mikor is végbement annak egy világító sárga színű, $\text{Ca}_{0,95}\text{La}_{0,95}\text{TaO}_{1,95}\text{N}_{1,05}$ képletű perowszkitszerkezetű történő átalakulása. A 3. ábra „(x = 0,05)” jelzésű görbéje ennek transzmissziós színeképét mutatja.

Az 1. ábra szerinti transzmissziós színekép mért paraméterei:

készülék: Cary 2400 UV–VIS spektrálfotométer (a Varian, Darmstadt-i cég gyártmánya)

méréstartomány: 400–800 nm

bázisvonalak: korrigált mérés

bemérés: 60 mg minta 4,5 g BaSoy-on

ordináta: transzmisszió

abszcissa: hullámhossz nm-ben

tapogató sebesség: 1 mm/mp

mérési intervallum: 2 nm.

2. példa

Az 1. példában leírttal analóg, de megváltoztatott lantán-oxid (La_2O_3): kalcium-karbonát (CaCO_3) tömegarányú (0,1814:0,1001) keveréket használunk. Ezt homogenizáljuk, és az 1. példában leírtakkal analóg módon ammóniaáramban reagáltatjuk. Egy narancsszínű: $\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TaO}_{1,5}\text{N}_{1,9}$ összetételű oxidnitridet kapunk. A 3. ábra „(x = 0,5)” görbéje a transzmissziós spektrumot mutatja.

3. példa

Az 1. példában leírttal analóg keveréket használunk, de megváltoztatott lantán-oxid (La_2O_3): kalcium-karbonát (CaCO_3) tömegarányával (0,3314:0,0200). Ezt homogenizáljuk, és az 1. példában leírtakkal analóg módon ammóniaáramban reagáltatjuk. Vörös színű, $\text{Ca}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{TaO}_{1,1}\text{N}_{1,9}$ összetételű oxidnitridet kapunk. A 3. ábra „(x = 0,9)” jelzésű görbéje a transzmissziós spektrumot mutatja.

Azonos módon nyerhető valamennyi

$\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TaO}_{2-x}\text{N}_{1+x}$ általános képletű, perowszkitszerkezetű oxidnitrid, melyeknek színe x növekvő értékével a sárga színárnyalattól a vörösig tolódik el.

A következő táblázat a CIE–Lab–System-ben mért L^* , a^* és b^* értékeket mutatja be x-nek függvényében, valamint az abszorpciós élnak a helyzetét nm-ben:

x	L^*	a^*	b^*	absz.-él
0,05	98,28	0,93	19,59	478
0,1	87,66	2,24	20,93	490
0,3	96,08	5,35	14,54	524
0,5	94,80	9,34	17,76	538
0,7	93,92	8,89	8,92	563
0,9	92,34	7,00	2,72	604

Az 1. ábra a $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TaO}_{2-x}\text{N}_{1+x}$ rendszer függését ábrázolja x függvényében. Az 1. ábrán mind az abszorpciós élnél mért értékeket, mind a kiszámított regressziós egyenest feltüntettük.

5

4. példa

Egy 0,0866 g lantán-nitrátból ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$), 0,2657 stroncium-karbonátból (SrCO_3), 0,449 g tantál-oxidből (Ta_2O_5) álló keverékhez 0,5 g stroncium-kloridot (SrCl_2) és 0,5 g kálium-kloridot (KCl) adunk, majd azt 30 perces, golyósmalomban végzett őrléssel homogenizáljuk. Ez után a keveréket egy kis korundcsónakban, egy kívülről fűtött csőreaktorban 40 órán át 850°C hőfokon áramló ammóniában (10 l/óra sebesség) hevítjük. Ekkor megtörténik az $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Ta}_{1,9}\text{N}_{1,1}$ képletű oxidnitridévé való átalakulás. Azonos módon kapunk meg minden $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TaO}_{2-x}\text{N}_{1+x}$ általános képletű perowszkitszerkezetű oxidnitridet, amelyeknek színárnyalata x növekedésével sárgától vörösre változik.

10

5. példa

Egy olyan kalcium-kloridból (CaCl_2) és tantál-peroxidból (Ta_2O_5) álló por alakú keveréket (mólarány 4:1), amelyben a CaCl_2 egyrészt átalakítandó fémkloridként és egyszersmind mineralizátorként szolgál, az 1. példában leírtakkal analóg módon, egy kemencében, ammóniaáramban 12 órán át 850°C hőfokon izzítunk. Zölde-sárga oxidnitridet kapunk.

6. példa

Egy 0,2882 g CaC_2O_4 -ból és 0,4419 g tantál-pentoxidból álló keverékhez 0,5 g kalcium-kloridot (CaCl_2) és 2 g kálium-kloridot adunk, és a keveréket 30 perces, golyósmalomban végzett őrléssel homogenizáljuk. Ez után a keveréket egy kis korundcsészében, egy kívülről hevített csőreaktorban 12 órán át 800°C hőfokon, áramló ammóniában (10 l/óra sebesség) izzítjuk, amikor is bekövetkezik egy sárgászöld oxidnitridévé történő átalakulás.

30

7. példa

A 3. példában leírtakkal analóg módon $\text{Ca}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{Ta}_{1,9}\text{N}_{1,1}$ típusú vegyületeket állítunk elő. A szokásos módon meghatározott L^* , a^* , b^* értékeknek a felhasznált ritkaföldfémtől való függését a 2. ábra mutatja be.

8. példa

Piroklórszerkezetű oxidnitrid

Egy 0,677 g samarium-nitrátból ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,05 g kalcium-karbonátból (CaCO_3) és 0,442 g tantál-pentoxidból (Ta_2O_5) álló keverékhez 1,5 g kalcium-kloridot (CaCl_2) adunk, majd a keveréket golyósmalomban végzett őrléssel homogenizáljuk. Ez után a keveréket egy kis korundcsészében, egy kívülről hevített csőreaktorban 10 órán át 900°C hőfokon, kálium-hidroxid felett szárított, áramló ammóniában (4 liter/óra sebesség) izzítjuk. Ezáltal bekövetkezik a keverék enyhén barna árnyalatú rózsaszínű, $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{1,5}\text{Ta}_2\text{O}_{5,5}\text{N}_{1,5}$ képletű oxidnitridévé történő át-

alakulása. A CaCl_2 feleslegét ismételt vizes kimosással távolítjuk el.

9. példa

Spinellszerkezetű oxidnitrid

Egy 0,154 g magnézium-nitrátból ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,075 gallium-oxidból (Ga_2O_3) és 0,75 g alumínium-nitrátból ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) álló keverékhez 1 g magnézium-kloridot (MgCl_2) adunk, majd a keveréket 15 perces, golyósmalomban végzett őrléssel homogenizáljuk. Ez után a keveréket egy kis korundcsónakban, egy kívülről hevített kemencereaktorban 12 órán át 1200 °C hőfokon áramló ammóniában (12 liter/óra sebesség) izzítjuk. Ezáltal bekövetkezik az átalakulás egy sárgásbarna színű, $\text{Mg}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_{3,6}\text{N}_{0,4}$ képletű oxidnitridé.

10. példa

Elpazolitszerkezetű oxidnitrid

0,866 g lantán-nitrát ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,0799 g titán-dioxid (TiO_2) és 0,221 g tantál-pentoxid (Ta_2O_5) keverékéhez 1 g ammónium-kloridot (NH_4Cl) és 0,6 g nátrium-kloridot (NaCl) adunk, és a keveréket 15 perces, golyósmalomban végzett őrléssel homogenizáljuk. Ez után a keveréket egy kis korundcsónakban, kívülről fűtött csőreaktorban 48 órán át 825 °C hőfokon áramló ammónia alatt (10 liter/óra sebesség) izzítjuk. Ekkor az $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NaCl}$ olvadék leszublimál, és bekövetkezik az $\text{La}_2\text{TiTaO}_3\text{N}_3$ képletű oxidnitridé történő átalakulás.

11. példa

Négy $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TaO}_{2-x}\text{N}_{1+x}$ általános képletű, perowszkitszerkezetű oxidnitridet teljes színtónusban PVC-plasztiszolba dolgoztunk be, és azokat kolorisztikailag megvizsgáltuk. A teljes tónushoz a mindenkori oxidnitrid 1 g-ját és 3 g plasztiszolt kevertünk össze, és egy festékbedörzsölő gépen diszpergáltuk. Egy kenőszerszámmal 0,3 mm vastag keneteket állítottunk elő a pasztákból. A gélesítés 140 °C-on 10 percig végzett melegítéssel történt. Az L^* , a^* , b^* színértékeket CIE-Lab-Systemben (DIN 5033, III. rész szerint) egy spektrálfotométerrel mértük. A színértékeket, valamint a szerkezeti képlet x értékét, és a műanyagfestés színét a táblázat tünteti fel.

szín	sárga	narancsszín	narancsvörös	vörös
X	0,4	0,6	0,65	0,95
L^*	64,76	52,20	40,58	26,25
a^*	-6,29	19,8	30,13	35,71
b^*	40,74	34,19	26,47	15,75

12. példa

(V) képlet szerinti, perowszkitszerkezetű oxidnitrid

2 g lantán-nitrátot ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$), 0,5102 g tantál-pentoxidot (Ta_2O_5) és 0,185 g titán-dioxidot (TiO_2) homogenizálunk, és levegőn 1000 °C-on, 12 órán át izzítunk. Ez után a keverékhez 0,3 g lítium-kloridot (LiCl) adunk, és azt egy kis korundcsészében, egy

kívülről fűtött csőreaktorban 40 órán át 900 °C hőfokon áramló ammónia alatt (15 liter/óra sebesség) izzítjuk. Ekkor a LiCl -olvadék leszublimál, és bekövetkezik a $\text{La}(\text{Ti}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_{1,5}\text{N}_{1,5}$ képletű barnászörös színű oxidnitridé történő átalakulás.

13. példa

(V) képlet szerinti, perowszkitszerkezetű oxidnitrid

0,37 g lantán-trioxid (La_2O_3), 0,22 g tantál-pentoxid (Ta_2O_5) és 0,21 g hafnium-oxid (HfO_2) keverékét homogenizáljuk, és levegőn 48 órán át, 1200 °C hőfokon hevítjük. Ez után a keverékhez 0,2 g lítium-kloridot (LiCl) és 0,2 g kálium-kloridot (KCl) adunk, majd azt egy kis korundcsónakban, egy kívülről fűtött csőreaktorban 24 órán át 900 °C hőfokon áramló ammónia (15 liter/óra sebesség) alatt izzítjuk. Ekkor a LiCl/KCl olvadék leszublimál, és bekövetkezik a $\text{La}(\text{Ti}_{0,5}\text{Hf}_{0,5})\text{O}_{1,5}\text{N}_{1,5}$ képletű, pasztellbarna színű oxidnitridé történő átalakulás.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás lényegében sárgától vörösig terjedő tartományba tartozó színű, perowskit-, spinell-, piroklór- vagy elpazolitszerkezetű oxidnitridek előállítására, mimellett az oxidnitrid szerkezeti képletében két vagy három kation különböző elemeket tartalmaz, és legalább két kation +1 és +6 közötti eltérő vegyértékkel rendelkezik, magában foglalva egy olyan por alakú keverék nitridáló körülmények közötti izzítását, amely oxidnitridképző fémvegyületeket tartalmaz az oxidnitrid szerkezeti képlet szerinti kationjaival, és így a kristályszerkezetet meghatározó atomarányban, *azzal jellemezve*, hogy az izzítandó keverék legalább egy mineralizátort tartalmaz, és az oxidnitrid színét egy kristályszerkezeten belül a nitrogén:oxigén atomarányon keresztül állítjuk be, mimellett az oxidnitridképző fémvegyületek keverékében egy első kationnak egy egységgel nagyobb vegyértékű második kationnal való lépésenkénti szubsztitúciójával az N/O arányt növeljük, és így az abszorpciós élt a hosszú hullámhossz irányába eltoljuk, vagy az oxidnitridképző fémvegyületek keverékében egy első kationnak, egy egységgel alacsonyabb vegyértékű második kationnal való lépésenkénti szubsztitúciójával az N/O arányt csökkentjük, és így az abszorpciós élt a rövid hullámhossz irányába eltoljuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az izzítandó keverékben az előállítandó oxidnitrid kationjait az oxidok, vegyes oxidok, hidroxidok, oxidhidrátok, karbonátok, nitrátok, nitridek és oxidnitridek sorába tartozó egy vagy több fémvegyület formájában, és az izzítási körülmények között oxid- vagy nitridképző vegyületeket a halogenidek, oxidhalogenidek és nitridhalogenidek sorából alkalmazzuk, a kristályszerkezethez hozzárendelendő mennyiségi arányban, és legalább egy mineralizátort, alkalmazunk az alkálifém-, alkáliföldfém-, vagy ammóniumhalogenidek, kén vagy kénvegyületek, Na_3AlF_6 ,

Na_2SiF_6 , AlF_3 vagy a szén-sav ammóniumsói vagy egy 1–4 szénatomos mono- vagy dikarbonsav ammóniumsói csoportjából az átalakítandó fémvegyületek keverékének 1 tömegrészére vonatkoztatva 0,1–10 tömegrész mennyiségben, a keveréket nitrogénforrást, különösen ammóniát tartalmazó redukáló atmoszférában, 700-tól 1250 °C-ig terjedő hőmérsékleten a színképződés befejeződéséig izzítjuk, és kívánt esetben a mineralizátort az izzított reakciókeverékből kioldjuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oxidnitriddé képző fémvegyületek legalább egyikét valamely halogenid, oxidhalogenid vagy nitrídhallogenid alakjában, és az átalakítandó fémvegyületek legalább egyikét egy vagy több oxigénatomot tartalmazó fémvegyület alakjában alkalmazzuk.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy mineralizátorként egy vagy több alkálifém- vagy alkáliföldfém-halogenidet, különösen lítium-, nátrium-, kálium-, magnézium-, kalcium- vagy stroncium-fluoridot és/vagy -kloridot alkalmazunk.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a keverék egy tömegegységére számítva egy vagy több mineralizátor 0,5–5 tömegrészét alkalmazzuk az izzítandó keverékben.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a porkeveréket 800–900 °C hőfokon izzítjuk.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a porkeveréket lényegében 10–100 térfogatrész ammóniából és 0–90 térfogatrész nitrogénből vagy különösen lényegében olyan ammóniából álló atmoszférában izzítjuk, amely az ammóniára számítva legfeljebb 10 mol%-ig terjedő mennyiségű nitrogént és/vagy metánt tartalmaz.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállítható, oxidnitríd bázisú festékpigmentek, melyek nitrogén:oxigén atomaránya a szín szempontjából meghatározó, *azzal jellemezve*, hogy



általános képletű piroklórszerkezetű, kristályos oxidnitrídek – ahol A, A', B és B' jelentése egy vagy több kation az alábbi csoportból

A: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} kation;

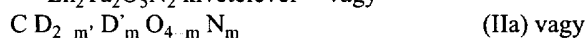
A': Ln^{3+} (ritkaföldfém), Bi^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} kation;

B: V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{5+} , W^{5+} kation;

B': Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Ge^{4+} , Si^{4+} , Nb^{4+} , Ta^{4+} kation; és

x, valamint y értéke olyan szám, amely 0 és 2-nél kisebb közötti az

$\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$ kivételével – vagy



általános képletű spinellszerkezetű, kristályos oxidnitrídek – ahol

C, C', D és D' jelentése egy vagy több kation az alábbi csoportból

C: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} kation,
D: Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} kation;

D': Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Ge^{4+} , Si^{4+} , Nb^{4+} , Ta^{4+} kation;

C': Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} kation; és

m értéke 0-nál nagyobb és 2 közötti szám, és

n értéke 0-nál nagyobb és 2 közötti szám vagy

10 $\text{A}'_2 \text{Q B}' \text{O}_{5-z} \text{N}_{1+z}$ általános képletű, elpazolitszerkezetű, kristályos oxidnitrídek – ahol

z értéke 0, 1 vagy 2, és abban az esetben, ha z értéke 0, akkor Q jelentése valamely C két vegyértékű fémion, abban az esetben, ha z értéke 1, akkor

15 Q jelentése valamely három vegyértékű A'' fémion, és abban az esetben, ha z értéke 2, akkor Q jelentése valamely négy vegyértékű D fémion, amely az



általános képletnek felel meg, ahol A', B és C jelentése az előzőekben megadott, és A'' jelentése Ln^{3+} vagy Bi^{3+} kation és D' egy négy vegyértékű fémion.

25 9. Perowszkit-szerkezetű, oxidnitríd bázisú, festékpigmentek, melyben a növekvő nitrogén:oxigén atomarány az abszorpciós él a hosszú hullámhossz irányában eltolódik, és amelynek általános képlete



30 vagy



A, A', B és B' jelentése egy vagy több kation, így

A esetében: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} kation;

A': Ln^{3+} (ritkaföldfém), Bi^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} kation,

35 B: V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} kation;

B': Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Ge^{4+} kation, és

u értéke olyan szám, amely 0 és 1-nél kisebb közötti, mely festékpigmentek megnövelt színfénytel és $\text{L}^* \text{a}^* \text{b}^*$ színértékkel rendelkeznek, és amelyek a következő lépéseket tartalmazó eljárással állíthatók elő:

40 (i) az oxidok, vegyes oxidok, hidroxidok, oxidhidrátok, karbonátok, nitrátok, nitrídek, oxidnitrídek sorába tartozó oxidnitriddé képző fémvegyületekből és a halogenidek, oxid-halogenidek és nitrídhallogenidek sorába tartozó, izzítási körülmények között oxid- vagy nitriddé képző vegyületekből, mimellett az előállítandó oxidnitríd kationjai a (IV) vagy (V) általános képlet szerinti atomarányban vannak jelen, és

50 (ii) az alkálifém-, alkáliföldfém- vagy ammónium-halogenidek, kén vagy kénvegyületek, Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 , AlF_3 vagy a szén-sav ammóniumsói vagy egy 1–4 szénatomos mono- vagy dikarbonsav ammóniumsói csoportjába tartozó, legalább egy mineralizátorból alkotott por alakú keveréket izzítjuk, mimellett az átalakítandó fémvegyületek keverékének egy tömegrészére 0,1–10 tömegrész mineralizátort alkalmazunk, és a keveréket nitrogénforrást, különösen ammóniát tartalmazó redukáló atmoszférában, 700–1250 °C hőmérsékleten a színképződés befejeződéséig izzítjuk, és kívánt

esetben a mineralizátort az izzított keverékből kioldjuk.

10. A 9. igénypont szerinti (IV) általános képletű festékpigmentek, mely képletben A jelentése Ca^{2+} , Sr^{2+} vagy Ba^{2+} kation, A' jelentése Ln^{3+} kation, és B jelentése Ta^{5+} kation.

11. A 8–10. igénypontok bármelyike szerinti festékpigmentek alkalmazása beégethető üvegfestékek és $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatti hőmérsékleten beégethető zománcok, valamint műanyagok, lakkok és kozmetikai cikkek festésére.