

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

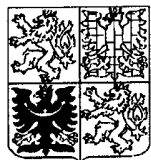
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

5952-90

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **29. 11. 90**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **30.11.89**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **89/4301**

(33) Země priority: **CH**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 02. 99**
(Věstník č. 2/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 09 C 1/00
C 09 D 7/12
C 08 K 3/20

(71) Přihlášovatel:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING
INC., Basel, CH;

(72) Původce:

Erkens Leonardus Johannes Hubertus,
Maastricht, NL;
Schmitt Gregor, Landgraaf, NL;
Geurts Herman Joseph Johannes Maria,
Maastricht, NL;
Corvers Werner Franciscus Cornelus
Gerardus, Maastricht, NL;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Advokátní a patentová
kancelář, Na baště sv. Jiří 9, Praha 6,
16000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob zlepšené výroby bismutvana-
dátových sloučenin**

(57) Anotace:

Je popsán způsob zlepšené výroby bismutvanadátových sloučenin vzorce $/\text{Bi,A}/\text{V,D}/\text{O}_4$, kde A znamená kov alkalické zeminy, zinek nebo jejich směs, D představuje molybden, wolfram nebo jejich směs, a molární poměr A k bismutu je mezi 0,03 a 0,4 a molární poměr D k vanadu je mezi 0,01 a 0,3, stejně jako na nich založených pevných roztoků, a smícháním s následujícím vysrážením roztoku bismutité soli, obsahujícího sůl alkalické zeminy nebo zinečnatou sůl nebo jejich směs, s vodným roztokem vanadátové soli, obsahující podle potřeby molybdenátovou nebo wolframátovou sůl nebo jejich směs ve svrchu uvedených molárních poměrech, a b/ následující krystalizaci a stárnutím částic nejprve vysrážených v amorfni formě ze získané suspenze, který spočívá v tom, že se během

promíchávání a/nebo následujícího krystalizačního stupně použijí fluoridové ionty v množství od 0,1 do 3 mol na 1 mol bismutu. Takto vyrobené pigmenty se vyznačují při použití zvláště vysokou barvivostí a krycí schopností.

CZ 5952-90 A3

7V 5952-90

č.j.	0 1 5 2 4 6
DOŠLO	
29. II. 96	

URAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ
PŘÍL.

Způsob zlepšené výroby bismutvanadátových sloučenin

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zlepšené výroby bismutvanadátových sloučenin. Přitom vyrobené pigmenty se vyznačují při použití zvláště vysokou barvivostí a krycí schopností.

Dosavadní stav techniky

Bismutvanadáty jsou známé sloučeniny, o kterých je rovněž známo, že se používají jako pigmenty k vybarvování vysokomolekulárních organických materiálů.

Tak například v US patentových spisech č. 4 115 141 a 4 115 142 je popsán bismutvanadát, jako pigmentační, zářivě žlutá sloučenina s odstínem podobným petrklíči, určená k vybarvování plastických hmot a laků. Podle těchto patentových spisů se bismutvanadát vyskytuje výlučně v jednoklonné krystalové modifikaci (β -fergusonit). Výroba této sloučeniny spočívá v tom, že se z rozpustných sloučenin bismutu a vanadu nejprve vysráží tak zvaný předeček, který je podobný gelu, jenž se potom převede buď tepelným zpracováním za teploty 200 až 500 °C, nebo následujícím zpracováním, prováděným ve vodě za stanovených podmínek na krystalickou, pigmentační formu.

V US patentovém spise č. 4 455 174 dále jsou navrženy jako žluté pigmenty bismutvanadátové a bismutmolybdenátové nebo bismutvanadátové a bismutwolframátové deriváty. Přitom jde o produkty, které jsou tvořeny několika fázemi a sestávají z bismutvanadátové fáze, stejně jako bismutmolybdenátové fáze a/nebo bismutwolframátové fáze.

V US patentovém spise č. 4 316 746 jsou kromě toho popsány bismutvanadátové a bismutmolybdenátové pigmenty, jakož i bismutvanadátové a bismutwolframátové pigmenty, které v případě bismutvanadátu a bismutmolybdenátu sestávají z krystalické fáze s čtverečnou strukturou podobnou scheelitu, zatímco v případě bismutvanadátu a bismutwolframátu jde o dvojfázové produkty.

Další bismutvanadátové pigmenty jsou popsány v US patentu č. 4 752 460, přičemž zde jsou uvedeny pevné roztoky v bismutvanadátu se stanoveným podílem molybdenátu a/nebo wolframátu.

Zde popsané bismutvanadáty se dají vyrobit dvěma rozdílnými způsoby. Jeden způsob spočívá v syntéze vycházející z potřebných oxidů kovů a provádí se jako reakce tuhé látky za zvýšené teploty (viz například US patenty č. 4 063 956 a 4 316 746). Přitom se potřebné oxidy kovů dohromady smíchají za sucha a získaná směs se potom podrobí tepelnému zpracování při teplotě 300 až 700 °C tak, že přitom vznikne krystalická, pigmentační forma. Ašak může se také nejprve vysrážet bismutvanadátový derivát podobný gelu, často označovaný jako předeček, a ten se může podrobit filtraci, promývání k odstranění solí a vysušení s konečným zpracováním teplem, jak již bylo uvedeno.

Druhý způsob popsaný v US patentovém spise č. 4 752 460 spočívá v tom, že se bismutvanadátový pigment vysráží z vodného roztoku bismutité soli, popřípadě v přítomnosti dalších solí, jako jsou soli alkalických kovů nebo soli zinečnaté, a vodného roztoku vanadátové soli, popřípadě v přítomnosti další soli, jako je molybdenát nebo wolframát. Takto vyrobený předeček se potom podrobí bez kalcinace procesu stárnutí a krystalizace ve vodné fázi. V tomto patentovém spise je dále uvedeno, že ve stupni

stárnutí a krystalizace se může přidávat k řízení krystalizace a velikosti vzniklých částic vhodná přísada, například chloridy (viz příslušné údaje ve sloupci 4, řádky 10 až 12 citovaného patentového spisu).

Podstata vynálezu

Nyní bylo nalezeno, že použití iontů určitého druhu ve stupni vysrážení a/nebo krystalizace pigmentu vede ke zlepšení vlastností, zvláště k vyšší barvivosti a zlepšené krycí schopnosti, zatímco použití svrchu zmíněných chloridů k takovým účinkům nevede.

Předmětem tohoto vynálezu je tudíž způsob zlepšené výroby bismutvanadátových sloučenin obecného vzorce I



ve kterém

A znamená kov alkalické zeminy, zinek nebo jejich směs,

D představuje molybden, wolfram nebo jejich směs,

a molární poměr A k bismutu je mezi 0,03 a 0,4 a molární poměr D k vanadu je mezi 0,01 a 0,3, stejně jako na nich založených pevných roztoků, a) smícháním s následujícím vysrážením roztoku bismutité soli, obsahující sůl alkalické zeminy nebo zinečnatou sůl nebo jejich směs, s vodným roztokem vanadátové soli obsahujícím podle potřeby molybdenátovou nebo wolframátovou sůl nebo jejich směs ve svrchu uvedených molárních poměrech, a b) následující krystalizací a stárnutím částic nejprve vysrážených v amorfní formě ze získané suspenze, ^{jakoz podstatě} ~~kteř~~ spočívá v tom, že se během promíchávání a/nebo následujícího krystalizačního stupně

použijí fluoridové ionty v množství od 0,1 do 3 mol na 1 mol bismutu.

Bismutvanadátové sloučeniny vyrobiteľné způsobem podle tohoto vynálezu jsou blízké například jednoklonným bismutvanadátovým pigmentům vzorce BiVO_4 , známým z US patentů č. 4 115 141 a 4 115 142 a bismutvanadátům obsahujícím podíl molybdenátu nebo wolframátu, známým z US patentů č. 4 316 746 a 4 455 174, a odpovídají bismutvanadátovým sloučeninám popsaným v US patentu č. 4 752 460.

Sloučeniny obecného vzorce I představují pevné roztoky a mohou mít vždy podle chemického složení rozdílné krystalové modifikace.

Zápisu (Bi,A) ve svrchu uvedeném obecném vzorci I je zapotřebí rozumět tak, že bismut se předkládá ve formě bismutitého iontu a je z části nahrazen dvojmocným kationtem A kovu. Vanad se naproti tomu předkládá jako pětímocný vanadiový ion ve formě vanadátového iontu a může být částečně nahrazen šestímocným kationtem D kovu, jako je molybdenát nebo wolframát nebo jejich směsi. Znamená-li A kov alkalické zeminy, tak se přitom jedná například o beryllium, hořčík, vápník, stroncium nebo baryum, zvláště však o vápník nebo stroncium. D znamená s výhodou molybden.

Směsi přicházející v úvahu podle tohoto vynálezu jsou směsi sestávající alespoň z jednoho kovu alkalické zeminy a zinku nebo směsi z různých kovů alkalických zemin, stejně jako směsi molybdenu a wolframu, v libovolných molárních poměrech. Výhodný molární poměr A k bismutu je 0,03 až 0,4. Výhodný molární poměr D k vanadu je 0,01 až 0,3.

Podle tohoto vynálezu se s výhodou vyrábějí sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém A znamená vápník nebo stroncium

a D představuje molybden nebo wolfram a kde molární poměr A k bismutu je mezi 0,03 a 0,4 a molární poměr D k vanadu je mezi 0,01 a 0,3.

Zvláště výhodná je výroba sloučenin obecného vzorce I, ve kterém A znamená vápník, D znamená molybden a molární poměr vápníku k bismutu je mezi 0,03 a 0,4 a molární poměr molybdenu k vanadu je mezi 0,01 a 0,3.

Jak již bylo svrchu uvedeno, způsob podle vynálezu zahrnuje dva stupně: stupeň míchání a následujícího vysrážení, dále také krátce označovaný jako stupeň vysrážení, a dále stupeň následující krystalizace a stárnutí, dále zkráceně též označovaný jako stupeň následujícího zpracování.

Ve stupni míchání a následujícího vysrážení se používají potřebné výchozí látky ve formě roztoků, ve kterých jsou obsaženy ve formě svých iontů. Vysrážené částice (často označované jako predek) nemají v žádném případě charakter pigmentu, podle rentgenografického stanovení jsou amorfni a často mají charakter gelu.

Ve stupni následující krystalizace a stárnutí se vysrážená suspenze dále míchá tak, že přitom částice přejdou do krystalické formy a dojde k růstu zrn. Je účelné částice získané ze stupně míchání a následujícího vysrážení neizolovat (například filtrací a promýváním), nýbrž je přímo použít v následujícím stupni krystalizace a stárnutí.

Vysrážení se provádí smícháním roztoku bismutité soli, například v kyselině dusičné nebo v kyselině octové, obsahujícím podle potřeby jednu nebo několik dalších solí kovů, jako například jsou soli alkalických zemin nebo sůl zinečnatá nebo jejich směs, s vodným roztokem vanadátové soli, která podle potřeby obsahuje molybdenát, wolframát nebo

- 6 až 8 -

jejich směs.

Horní hranice koncentrace svrchu uvedených reakčních roztoků je určena rozpustností nasazených solí, přičemž však je výhodné používat zředěných roztoků, zvláště pro lep-

ší kontrolu postupného míchání ekvimolárních množství roztoků, přicházejícího v úvahu podle vynálezu. Roztoky se míchají účelně za teploty od 10 do 100 °C, s výhodou za teploty od 20 do 40 °C.

Roztoky bismutité soli se dají vyrobit například rozpuštěním dusičnanu bismutitého (například pentahydrátu, vzorce $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) například v 1,0 až 4,0-normální kyselině dusičné nebo octové. Vodné roztoky vanadátu se mohou vyrobit například z vanadátu alkalického kovu (jako například vanadátu sodného nebo draselného, například metavanadičitanu sodného vzorce NaVO_3 nebo ortovanadičitanu sodného vzorce Na_3VO_4), vanadátu amonného nebo rozpuštěním oxidu vanadičného v zásaditém roztoku. Jako molybdát, wolframát nebo sulfát se používá například odpovídající sodná, draselná nebo amonná sůl nebo se rozpustí odpovídající oxid v ^{zásaditém} ~~zásaditém~~ roztoku.

Vhodné soli alkalických zemin nebo zinečnatá sůl jsou například odpovídající chloridy, octany nebo dusičnany, nebo se rozpustí odpovídající oxid v kyselém roztoku.

Reakce vysrážení předku se může provádět po šaržích nebo kontinuálně. S výhodou se míchání roztoků provádí při dobrém míchání, popřípadě za vysoké turbulence, napří-

klad v proudovém reaktoru, v mísící trysce, popřípadě za zvýšeného tlaku, nebo v zařízení vybaveném vysoko obrátkovým míchadlem. Smíchání různých reakčních roztoků se může rovněž provádět kontinuálně jejich současným přidáváním nebo také diskontinuálně předložením jednoho roztoku a přidáním jiného roztoku nebo jiných roztoků.

Normalita svrchu uvedených kyselých a zásaditých roztoků se upraví před smícháním například tak, že hodnota pH vzniklé reakční směsi je mezi ~~5~~⁻⁷ a 6, s výhodou však je pod 3.

K získání sloučenin obecného vzorce I se může přede-
dek také vyrobit smícháním vodného roztoku soli alkalické
zeminy nebo zinečnaté soli nebo jejich směsi s roztokem mo-
lybdátu nebo wolframátu nebo jejich směsi za vzniku slouče-
niny obecného vzorce ADO_4 , ve kterém A a D mají svrchu uvede-
ný význam, přičemž tato sloučenina se po stárnutí, popřípadě
za zvýšené teploty, smíchá současně nebo postupně s vodným
roztokem bismutité soli a vodným roztokem vanadátu za vzni-
ku sloučeniny podle tohoto vynálezu. Hodnota pH různých vý-
chozích roztoků se s výhodou upravuje tak, že během přidává-
ní těchto roztoků leží v kyselé oblasti, s výhodou však ne-
ní nad 3.

Podle jedné varianty stupně vysrážení se může roztok bismutité soli a podle potřeby dalších kovových solí, například soli alkalické zeminy nebo zinečnaté soli nebo jejich směsi, a vodného roztoku vanadátu a podle potřeby molybdátové, wolframátové nebo sulfátové soli nebo jejich směsi, přidávat současně do vody.

Po stupni vysrážení se takto vyrobený předek podrobí krystalizačnímu procesu a procesu stárnutí (jinak označovanému jako stupeň následujícího zpracování) ve vodné fázi.

Přitom se suspenze získaná ze stupně vysrážení upraví přidávkem anorganické zásady na kyselou oblast, například na hodnotu pH mezi 4 a 8,5, s výhodou mezi 5 a 7 a vše se dále míchá. Přitom se osvědčuje případné postupné zahřívání suspenze, například na teplotu 50 až 110 °C, účelně 90 až 95 °C, během zvyšování hodnoty pH nebo po jeho zvýšení. Zvýšení hodnoty pH se může provádět také postupně tím, že se například suspenze během určitého časového období, například 60 minut, míchá ku příkladu při hodnotě pH 3,5 a teprve potom se hodnota pH dále zvýší. Zahřívání se může provádět například elektrickým vyhříváním vnější strany reakčního kotle nebo také přímým zaváděním vodní páry do reakčního kotle.

Vhodné anorganické zásady jsou například hydroxid sodný nebo hydroxid draselný, s výhodou ve formě vodného roztoku.

Během následujícího zpracování se převede amorf- ní předek charakteru gelu na brilantně žlutou, krystalickou sloučeninu, jejíž krystalinita se projevuje jako dobrá podle rentgenového diagramu prováděného v prášku. Celková doba pro následující zpracování se může měnit vždy podle velikosti zásady. Obecně dostačuje 2 až 5 hodin, aby se dosáhlo úplné krystalizace.

V podstatě je možné zavádět fluoridové ionty například jako samostatný vodný roztok nebo je přimíchat k roztoku bismutité soli nebo k vanadátovému roztoku a poté oba roztoky spojit. Avšak výhodné je, pokud se fluoridové ionty předloží do vanadátového roztoku. Další možnost spočívá v tom, že fluoridové ionty obsahuje jak roztok bismutité soli, tak vanadátový roztok.

Při způsobu podle tohoto vynálezu je však také možné přimíchat fluoridové ionty teprve ve stupni následujícího zpracování. Rovněž je ale možné přidavek fluoridových iontů rozdělit na oba stupně způsobu.

Při způsobu podle tohoto vynálezu se fluoridové ionty s výhodou přidávají při následujícím zpracování.

Množství fluoridových iontů se může měnit. Účelně se používá 0,1 až 3 dílů molárních fluoridové soli, vztaženo na 1 díl molární bismutu, avšak s výhodou se používá 0,8 až 1,2 dílů molárních, zvláště výhodně 1 dílu molárního fluoridové soli. Vhodné fluoridové soli jsou například fluoridy alkalických kovů, kovů alkalických zemin a ^{fluorid} amonný, například ^{fluoridy} vzorce ^{NaF} NaF, KF a NH₄F, zvláště fluorid sodný nebo fluorid draselný, účelně ve formě vodného roztoku.

Zpracování sloučenin získaných podle vynálezu se provádí obvyklým způsobem, například odfiltrováním, promytím filtračního koláče vodou k odstranění rozpustných solí, vysušením a zpracováním na prášek.

Ke zlepšení pigmentačních vlastností, například stálosti proti teplu, světlu a chemickému narušení, je výhodné sloučeniny získané podle vynálezu během jejich výroby (sražení a následující zpracování) nebo s výhodou následně po svrchu popsaných stupních způsobu potáhnout anorganickým nebo organickým ochranným povlakem tím, že se zpracují známým způsobem, například popsaným v US patentových spisech č. 3 370 971, 3 639 133 a 4 046 588. K tomuto účelu se bismut-

vanadátové pigmenty vysrážejí například působením anorganických látek, například sloučenin hliníku, titanu, antimonu, céru, zirkonia nebo křemíku nebo fosforečnanu zinečnatého nebo jejich směsi. Toto zpracování se přitom provádí v jednom stupni nebo víceúrovňově. Množství povlakového prostředku činí účelně 2 až 40, s výhodou 2 až 20 a zvláště výhodně 3 až 10 %, vztaženo na celkovou hmotnost sloučeniny.

Ke zlepšení uvedených pigmentačních vlastností se mohou produkty získané podle vynálezu dodatečně ještě zpracovat s prostředkem zlepšujícím texturu, jako například s alifatickými alkoholy, které mají dlouhý řetězec, estery, kyselinami nebo jejich solemi, aminy, amidy, vosky nebo látkami charakteru pryskyřic, jako kyselinou abietovou, jejími hydrogenačními produkty, estery nebo solemi a dále s neionogenními, aniontovými nebo kationtovými povrchově aktivními látkami.

Produkty získané způsobem podle tohoto vynálezu se mohou podle potřeby převést běžnými metodami, jako jsou popsány například v US patentu č. 4 762 523, na pigmentové přípravky zbavené prachu.

Nové, velmi barvivé bismutvanadátové pigmenty obecného vzorce I, ve kterém A znamená kov alkalické zeminy, zinek nebo jejich směs, D znamená molybden, wolfram nebo jejich směs a molární poměr A k bismutu je mezi 0,01 a 0,6 a molární poměr D k vanadu je mezi 0 a 0,4, mají barvivost od 0,045 do 0,130 při sytosti vybarvení 1/25, stanoveno podle normy DIN 53 235.*

Pro výklad substituentu A a molárního poměru A k bismutu a D k vanadu platí stejná vymezení, jako již byla

uvedena svrchu.

Výhodný molární poměr A k bismutu činí 0,02 až 0,5.
Výhodný molární poměr D k vanadu je 0,01 až 0,3.

Výhodné jsou bismutvanadátové pigmenty obecného vzorce I, ve kterém A znamená vápník a D představuje molybden, molární poměr vápníku k bismutu je mezi 0,03 a 0,4 a molární poměr molybdenu k vanadu je mezi 0,01 a 0,3.

Barevný odstín barvivých bismutvanadátových pigmentů obecného vzorce I se může měnit jednak změnou molárního poměru vápníku k bismutu a/nebo molybdenu k vanadu, jednak se také může měnit změnou hodnoty pH před nebo během zahřívání při stupni následujícího zpracování, takže se mohou získat pigmenty, které při použití mají žlutý barevný odstín ~~do~~

do zelena, nebo žlutý barevný odstín do červena.

Bismutvanadátové pigmenty obecného vzorce I mají ve většině případů čtverečnou krystalovou strukturu, podobnou scheelitu.

Charakterizace čtverečné krystalové struktury vyplývá ze snímku rentgenového diagramu prášku. I když se přirozeně vezme v úvahu celkový diagram, jako zvláště ilustrativní se ukáže oblast vzdálenosti difrakčních rovin asi $0,26 \text{ m}^{-9}$. Vanadičnan bismutnatý ve stabilní β -fergusonitové struktúře, která má jednoklonnou symetrii, obsahuje dvě přibližně stejně intenzivní linie při hodnotě d rovné $254,6$ a $259,8 \text{ m}^{-12}$. Čtverečná struktura podobná scheelitu vykazuje v této oblasti pouze jednu linii s hodnotou d rovnou $0,258 \text{ m}^{-9}$.

Barvivost se vyjadřuje poměrem barevného pigmentu použitého v laku k bílému pigmentu (oxidu titaničitému), který vede k standardní sytosti vybarvení $1/25$, při stanovení podle normy DIN 53 235. Tento poměr také udává množství barevného pigmentu (v tomto případě sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu), které při promíchání s udaným množstvím bílého pigmentu umožní výrobu lakového vybarvení se standardní sytostí vybarvení $1/25$.

Barevné, svrchu popsané bismutvanadátové pigmenty se mohou vyrobit způsobem, který je zmíněn výše.

Bismutvanadátové pigmenty mají dobré pigmentační vlastnosti a hodí se vynikajícím způsobem k pigmentaci vysokomolekulárních organických materiálů.

Vysokomolekulární organické materiály určené k vybarvování mohou být přirozeného nebo umělého původu. Například může jít o přírodní pryskyřice nebo vysychatelné oleje, kaučuk nebo kasein nebo o modifikované přírodní látky, jako je chlorkaučuk, alkydová pryskyřice upravená působením oleje, viskóza, ethery nebo estery celulózy, jako je acetát celulózy, propionát celulózy, acetobutykrát celulózy a nitrocelulóza, avšak především jde o zcela syntetické organické polymery (termosety nebo termoplasty), které jsou získávány polymerací, polykondenzací nebo polyadící. Ze skupiny polymerů se mohou především jmenovat polyolefiny, jako je polyethylen, polypropylen nebo polyisobutylen, dále substituované polyolefiny, jako je polymer získaný z vinylchloridu, vinylacetátu, styrenu, akrylonitrilu, esterů kyseliny akrylové a/nebo kyseliny methakrylové nebo butadienu, jakož i kopolymery uvedených monomerů, zvláště ABS nebo EVA. Ze souboru polyadičních a polykondenzačních pryskyřic je třeba jmenovat kondenzační produkty formaldehy-

du s fenolem, označované jako fenolplasty, a kondenzační produkty formaldehydu s močovinou, thiomčovinou a melaminem, označované jako aminoplasty, dále polyestery používané jako lakařské pryskyřice, a sice jak nasycené, jako je například alkydová pryskyřice, tak také nenasycené, jako je například maleinátová pryskyřice, a dále lineární polyestery, polyamiidy, polykarbonáty a polyfenylenoxidy nebo silikony. Uvedené vysokomolekulární sloučeniny mohou být jednotlivé nebo ve směsích, jako plastické hmoty nebo taveniny, které se popřípadě mohou zvláknovat na vlákna. Tyto sloučeniny mohou být také v rozpuštěné formě, jako filmotvorné látky nebo pojící prostředky pro laky, nátěrové hmoty nebo tiskové barvy, jako je například lněná fermež, nitrocelulóza, alkydové pryskyřice, melaminové pryskyřice a močovinoformaldehydové pryskyřice nebo akrylové pryskyřice.

Pigmentace vysokomolekulárních organických látek sloučeninami získanými podle tohoto vynálezu se provádí například tak, že se taková sloučenina, popřípadě ve formě masterbače této látky, přimíchá za použití válce nebo mísičího nebo mlecího zařízení. Pigmentační materiál se zde používá o sobě známým způsobem například na kalandru, lisu, vytlačovacím stroji, při natírání, nánášení povlákáním nebo vstřikování v požadované formě uplatněné na konci výroby.

Často je žádoucí nepředkládat tuhé výlisky při výrobě nebo ke snížení jejich křehkosti přidávat k vysokomolekulárním sloučeninám

před tvářením **sak zvaný změkčovací** prostředky. Jako takové prostředky mohou například sloužit estery kyseliny fosforečné, kyseliny fталové nebo kyseliny sebakové. Změkčovací prostředky se mohou do polymeru zapracovat před nebo po zavedení sloučenin získaných podle vynálezu.

Dále je možné, za účelem dosažení různých barevných tónů vysokomolekulárních organických sloučenin, vedle sloučenin získaných podle tohoto vynálezu přidávat ještě plniva nebo jiné barevné složky, jako jsou bílé, barevné nebo černé pigmenty, v libovolném množství.

K pigmentaci laků, nátěrových hmot nebo tiskových barev se vysokomolekulární organické materiály a bismutvanadátové pigmenty, popřípadě společně s přísadami, jako jsou plniva, jiné pigmenty, vysušovačla nebo změkčovadla, jemně dispergují nebo rozpouštějí společně v organickém rozpouštědle nebo směsi organických rozpouštědel. Přátom se může postupovat tak, že se jednotlivé složky dispergují nebo rozpouštějí jako takové nebo také se jich disperguje nebo rozpouští více dohromady a teprve potom se všechny složky spojí.

Bismutvanadátové pigmenty vyrobiteľné podle tohoto vynálezu se mohou přidávat k vysokomolekulárním organickým materiálům přicházejícím v úvahu v množství do 0,001 do 70 % hmotnostních, zvláště však v množství od 0,01 do 35 % hmot-

nostních.

Výhodnou oblastí použití jsou laky pro průmysl a dopravní prostředky, určené k výrobě bezolovnatých, brilantních, jednotných barevných odstínů, odolných proti povětrnostním vlivům, jakož i míchání s jinými pigmenty k dosažení stanovených barevných odstínů.

Sloučeniny získatelné podle tohoto vynálezu, zapracované do plastických hmot, vláken, laků, nátěrových hmot nebo tiskových barev, se vyznačují obecně dobrými pigmentačními vlastnostmi, jako dobrou schopností dispergace, vysokou barvivostí, ryzostí, vysokou krycí silou, dobrou stálostí při přelakování, migraci, na teple, světle a za povětrnostních podmínkách, stejně jako doberu stálostí proti chemikáliím, jako jsou kyseliny, zásady, organická rozpouštědla a průmyslová atmosféra a mají zvláště vysokou barvivost a vysokou krycí schopnost. Z nich vyrobené tiskové barvy, nátěrové hmoty a laky kromě toho mají dobré reologické vlastnosti a vysušenému filmu propůjčují dobrý lesk.

Procenta v dále uvedených příkladech znamenají procenta hmotnostní. Složení sloučenin je udáváno elementární analýzou a molárními poměry A k bismutu a D k vanadu, které jsou vypočteny z elementárních analýz. Obsah oxidu bismuti-tého je vypočten ze zbývajících, přímo stanovených obsahů.

Příklad 1: $(\text{Bi}, \text{Ca})(\text{V}, \text{Mo})\text{O}_4$

97,0 g pentahydrátu dusičnanu bismutitého, 11,8 g tetrahydrátu dusičnanu vápenatého a 72,0 g 54% kyseliny dusičné se rozpustí v 600 ml vody. K získanému roztoku se za míchání přidá roztok 28,0 g hydrátu vanadičnanu sodného, 12,1 g dihydrátu molybdenanu sodného, 4,7 g fluoridu sodného a 20,0 g hydroxidu sodného v 600 ml vody. Hodnota pH takto získané suspenze činí přibližně 0,9 a pomocí 30% roztoku hydroxidu sodného se upraví na pH 3,5. Nakonec se suspenze míchá při této hodnotě pH po dobu jedné hodiny za teploty místnosti. Nato se hodnota pH upraví na 6,5 v průběhu jedné hodiny tím, že se pomalu přidává 1-normální roztok hydroxidu sodného. Potom se suspenze zahřeje na teplotu zpětného toku, přičemž hodnota pH suspenze se udržuje 6,5 dalším přidáváním 1-normálního roztoku hydroxidu sodného (například pomocí průslušného zařízení k udržování hodnoty pH). Hodnota pH 6,5 se udržuje tak dlouho konstantní, až se suspenze začne zbarvovat do žluta a hodnota pH začne samovolně stoupat. Suspenze pigmentu se potom ještě jednu hodinu míchá při teplotě zpětného toku, přičemž hodnota pH vzroste přibližně na 8,5, poté se zfiltruje a filtrační koláč se promyje k odstranění solí a za teploty 90 °C vysuší v sušárně. Získá se 71 g zářivě žlutého pigmentu ve formě prášku s těmito výsledky elementární analýzy:

4,9 % Ca, 11,7 % V, 1,5 % Mo.

Výsledky elementární analýzy ukazují tyto molární poměry:

vápník k bismutu = 0,40, molybden k vanadu = 0,07 %.

Rentgenový diagram ukazuje čtverečnou strukturu.

Příklad 2: $(\text{Bi}, \text{Ca})(\text{V}, \text{Mo})\text{O}_4$

Postupuje se jako v příkladě 1 s tím rozdílem, že se zahřívá toto množství látek:

97,0 g pentahydrátu dusičnanu bismutitého, 2,95 g tetrahydrátu dusičnanu vápenatého a 72,0 g 54% kyseliny dusičné v 600 ml vody,

28,0 g hydrátu vanadičnanu sodného, 3,0 g dihydrátu molybdenanu sodného, 7,1 g fluoridu sodného a 20,0 g hydroxidu sodného v 600 ml vody.

Hodnota pH se před zahříváním upraví na 5,9 a při zahřívání se udržuje konstantní. Získá se 69 g pigmentu ve formě prášku s těmito výsledky elementární analýzy:
3,4 % Ca, 11,8 % V, 0,5 % Mo.

Výsledky elementární analýzy ukazují tyto molární

poměry:

vápník k bismutu = 0,31, molybden k vanadu = 0,02.

Příklad 3: $(\text{Bi,Ca})(\text{V,Mo})\text{O}_4$

Obměna molárního poměru vápníku k bismutu a molybdenu k vanadu

97,0 g pentahydrátu dusičnanu bismutitého, 7,2 g tetrahydrátu dusičnanu vápenatého a 72,0 g 54% kyseliny dusičné se rozpustí v 600 ml vody. K získanému roztoku se za míchání přidá roztok 28,0 g hydrátu vanadičnanu sodného, 7,6 g dihydrátu molybdenanu sodného, 7,1 g fluoridu sodného a 20,0 g hydroxidu sodného v 600 ml vody. Hodnota pH takto získané suspenze činí přibližně 0,9 a upraví se 30% roztokem hydroxidu sodného na pH 3,5. Poté se suspenze míchá při této hodnotě pH během jedné hodiny za teploty místnosti. Potom se hodnota pH zvýší na 6,0 v průběhu jedné hodiny pomalým přidáváním 1-normálního roztoku hydroxidu sodného. Nakonec se suspenze zahřeje na teplotu zpětného toku, přičemž hodnota pH této suspenze se udržuje 6,0 dalším přidávkem 1-normálního roztoku hydroxidu sodného, například pomocí příslušného zařízení k udržování hodnoty pH. Hodnota pH 6,0 se udržuje tak dlouho konstantní, až se suspenze začne zbarvovat do žluta a hodnota pH spontánně vzroste. Suspenze pigmentu se potom ještě 1 hodinu míchá za teploty zpětného

toku, přičemž hodnota pH vzroste asi na 8,5. Aby se dosáhlo neúplného přechodu vanadátu do roztoku, hodnota pH se upraví na 9,8. Získaná suspenze se potom odfiltruje a filtrační koláč se promyje k odstranění solí a vysuší v sušárně za teploty 90 °C. Získá se 71 g zářivě žlutého pigmentu ve formě prášku, který vykazuje tyto výsledky elementární analýzy: 4,1 % Ca, 17,3 % V, 3,5 % Mo.

Výsledky elementární analýzy ukazují na tyto molární poměry:

vápník k bismutu = 0,36, molybden k vanadu = 0,11.

Příklad 4: $(\text{Bi}, \text{Mg})(\text{V}, \text{Mo})\text{O}_4$

Použití dusičnanu hořečnatého místo dusičnanu vápenatého

97,0 g pentahydrátu dusičnanu bismutitého, 3,1 g hexahydrátu dusičnanu hořečnatého a 72,0 g 54% kyseliny dusičné se rozpustí v 600 ml vody. K získanému roztoku se za míchání přidá roztok 28,0 g hydrátu vanadičnanu sodného, 3,0 g dihydrátu molybdenanu sodného, 7,1 g fluoridu sodného a 20,0 g hydroxidu sodného v 600 ml vody. Hodnota pH získané suspenze činí přibližně 0,9 a upraví se 30% roztokem hydroxidu sodného na pH 3,5. Poté se suspenze míchá během jedné hodiny při této hodnotě pH za teploty místnosti. Potom se hodnota pH v průběhu jedné hodiny zvýší na 6,0 tím,

že se pomalu přidává 1-normální roztok hydroxidu sodného. Nakonec se suspenze zahřeje na teplotu zpětného toku, přičemž hodnota pH této suspenze se udržuje přidávkem 1-normálního roztoku hydroxidu sodného (například pomocí příslušného zařízení k udržování hodnoty pH). Hodnota pH se udržuje tak dlouho konstantní, až se suspenze začne zbarvovat do žluta a hodnota pH samovolně stoupne. Suspenze pigmentu se potom ještě jednu hodinu míchá za teploty zpětného toku, přičemž hodnota pH vystoupí asi na 8,5. Aby se dosáhlo neúplného přechodu vanadátu do roztoku, hodnota pH se upraví na 9,8 a suspenze se nakonec zfiltruje. Filtrační koláč se promyje k odstranění solí a vysuší v sušárně za teploty 90 °C. Získá se 69 g zářivě žlutého pigmentu ve formě prášku, který vykazuje tyto výsledky elementární analýzy:

0,3 % Mg, 16,8 % V, 1,6 % Mo.

Výsledky elementární analýzy ukazují na tyto molární poměry:

hořčík k bismutu = 0,04, molybden k vanadu = 0,05.

Příklad 5: $(\text{Bi}, \text{Sr})(\text{V}, \text{Mo})\text{O}_4$

Použití dusičnanu strontnatého místo dusičnanu vápenatého

97,0 g pentahydrátu dusičnanu bismutitého, 2,6 g dusičnanu strontnatého a 72,0 g 54% kyseliny dusičné se roz-

pustí v 600 ml vody. K získanému roztoku se za míchání přidá roztok 28,0 g hydrátu vanadičnanu sodného, 3,0 g dihydrátu molybdenanu sodného, 7,1 g fluoridu sodného a 20,0 g hydroxidu sodného v 600 ml vody. Hodnota pH takto získané suspenze činí přibližně 0,9 a upraví se 30% roztokem hydroxidu sodného na 3,5. Poté se suspenze míchá během jedné hodiny při této hodnotě pH za teploty místnosti. Potom se hodnota pH zvýší na 6,0 během jedné hodiny tím, že se pomalu přidává 1-normální roztok hydroxidu sodného. Poté se suspenze zahřívá na teplotu zpětného toku, přičemž hodnota pH 6,0 se udržuje dalším přidáváním 1-normálního roztoku hydroxidu sodného (například pomocí příslušného zařízení k udržování hodnoty pH). Hodnota pH 6,0 se udržuje konstantní tak dlouho, až se suspenze začne zbarvovat do žluta a hodnota pH samovolně vzroste. Suspenze pigmentu se ještě jednu hodinu míchá za teploty zpětného toku, přičemž hodnota pH vzroste přibližně na 8,5. Aby se dosáhlo neúplného přechodu vanadátu do roztoku, hodnota pH se upraví na 9,8, suspenze se poté zfiltruje a filtrační koláč se promyje k odstranění soli a vysuší v sušárně za teploty 90 °C. Získá se 69 g zářivě žlutého pigmentu, který vykazuje tyto výsledky elementární analýzy:

2,2 % Sr, 18,8 % V, 1,2 % Mo. Pigment je tvořen práškem.

Výsledky elementární analýzy ukazují na tyto molár-

ní poměry:

stroncium k bismutu = 0,09, molybden k vanadu = 0,03 %.

Příklad 6: $(\text{Bi}, \text{Zn})(\text{V}, \text{Mo})\text{O}_4$

Použití dusičnanu zinečnatého místo dusičnanu vápenatého

97,0 g pentahydrátu dusičnanu bismutitého, 3,6 g hexahydrátu dusičnanu zinečnatého a 72,0 g 54% kyseliny dusičné se rozpustí v 600 ml vody. K získanému roztoku se za míchání přidá roztok 28,0 g vanadičnanu sodného ve formě hydrátu, 3,0 g dihydrátu molybdenanu sodného a 20,0 g hydroxidu sodného v 600 ml vody. Hodnota pH takto získané suspenze činí přibližně 0,9 a upraví se na 3,5 pomocí 30% roztoku hydroxidu sodného. Poté se suspenze míchá během jedné hodiny při této hodnotě pH a za teploty místnosti. Potom se hodnota pH zvýší na 6,0 v průběhu jedné hodiny tím, že se pomalu přidává 1-normální roztok hydroxidu sodného. Nakonec se suspenze zahřívá na teplotu zpětného toku, přičemž se hodnota pH této suspenze udržuje 6,0 dalším přidáváním 1-normálního roztoku hydroxidu sodného (například pomocí příslušného zařízení k udržování hodnoty pH). Hodnota pH se udržuje 6,0 tak dlouho konstantní, až se suspenze začne zbarvovat do žluta a hodnota pH samovolně vzroste. Suspenze pigmentu se potom míchá ještě jednu hodinu za teploty zpětného toku, při-

čímž hodnota pH vzroste asi na 8,5. Aby se dosáhlo neúplného přechodu vanadátu do roztoku, hodnota pH se upraví na 9,8. Suspenze se potom zfiltruje a filtrační koláč se promyje k zbavení solí a vysuší v sušárně za teploty 90 °C. Získá se 69 g zářivě žlutého pigmentu, který vykazuje tyto výsledky elementární analýzy:

1,2 % Zn, 18,3 % V, 1,6 % Mo. Pigment je tvořen práškem.

Výsledky elementární analýzy ukazují tyto molární poměry:

zinek k bismutu = 0,06, molybden k vanadu = 0,05.

Příklad 7: $(\text{Bi}, \text{Sr})(\text{V}, \text{Mo})\text{O}_4$

Použití dusičnanu strontnatého místo dusičnanu vápenatého

97,0 g pentahydrátu dusičnanu bismutitého, 5,1 g dusičnanu strontnatého a 72,0 g 54% kyseliny dusičné se rozpustí v 600 ml vody. K získanému roztoku se za míchání přidá roztok 28,0 g hydrátu vanadičnanu sodného, 12,1 g dihydrátu molybdenanu sodného, 7,1 g fluoridu sodného a 20,0 g hydroxidu sodného v 600 ml vody. Hodnota pH takto získané suspenze činí přibližně 0,9 a upraví se 30% roztokem hydroxidu sodného na pH 3,5. Potom se suspenze míchá během jedné hodiny při této hodnotě pH za teploty místnosti. Poté se hodnota pH zvýší v průběhu jedné hodiny na 6,5 tím,

že se pomalu přidává 1-normální roztok hydroxidu sodného. Nakonec se suspenze zahřívá na teplotu zpětného toku, přičemž hodnota pH této suspenze se udržuje 6,5 dalším přidáváním 1-normálního roztoku hydroxidu sodného, například pomocí příslušného zařízení k udržování hodnoty pH. Hodnota pH se udržuje 6,5 tak dlouho konstantní, až se suspenze začne barvit do žluta a hodnota pH samovolně vystoupí. Suspenze pigmentu se míchá ještě jednu hodinu za teploty zpětného toku, přičemž hodnota pH vzroste přibližně na 8,5. Aby se dosáhlo neúplného přechodu vanadátu do roztoku, upraví se hodnota pH na 9,8. Suspenze se potom zfiltruje a filtrační koláč se promyje k odstranění solí a vysuší v sušárně za teploty 90 °C. Získá se 71 g zářivě žlutého pigmentu ve formě prášku, který vykazuje tyto výsledky elementární analýzy:
1,9 % Sr, 18,0 % V, 5,5 % Mo.

Výsledky elementární analýzy ukazují na tyto molární poměry:

stroncium k bismutu = 0,08, molybden k vanadu = 0,16.

Příklad 8: $(\text{Bi}, \text{Ca}, \text{Sr})(\text{V}, \text{Mo})\text{O}_4$

Použití dusičnanu vápenatého a dusičnanu strontnatého

97,0 g pentahydrátu dusičnanu bismutitého, 5,9 g tetrahydrátu dusičnanu vápenatého, 5,3 g dusičnanu strontna-

tého a 72,0 g 54% kyseliny dusičné se rozpustí v 600 ml vody. K získané suspenzi se za míchání přidá roztok 28,0 g hydrátu vanadičnanu sodného, 12,1 g dihydrátu molybdenanu sodného, 7,1 g fluoridu sodného a 20,0 g hydroxiidu sodného v 600 ml vody. Hodnota pH takto získané suspenze činí přibližně 0,9 a upraví se na 3,5 pomocí 30% roztoku hydroxidu sodného. Poté se suspenze během jedné hodiny míchá za uvedené hodnoty pH při teplotě místnosti. Potom se hodnota pH zvýší na 6,5 během jedné hodiny tím, že se pomalu přidává 1-normální roztok hydroxidu sodného. Nakonec se suspenze zahřívá na teplotu zpětného toku, přičemž hodnota pH této suspenze se udržuje 6,5 dalším přidáváním 1-normálního roztoku hydroxidu sodného (například pomocí příslušného zařízení k udržování hodnoty pH). Hodnota pH se udržuje konstantní 6,5 tak dlouho, až suspenze se začne zbarvovat do žluta a hodnota pH samovolně vystoupí. Suspenze pigmentu se potom míchá ještě jednu hodinu ze teploty zpětného toku, přičemž hodnota pH vystoupí asi na 8,5. Aby se dosáhlo neúplného přechodu vanadátu do roztoku, hodnota pH se upraví na 9,8. Suspenze se poté zfiltruje, filtrační koláč se promyje k odstranění solí a vysuší v sušárně za teploty 90 °C. Získá se 71 g zářivě žlutého pigmentu ve formě prášku, který vykazuje tyto výsledky elementární analýzy:

2,3 % Sr, 2,6 % Ca, 17,2 % V, 5,0 % Mo.

Výsledky elementární analýzy ukazují na tyto molární poměry:

stroncium k bismutu = 0,09, vápník k bismutu = 0,23, molybden k vanadu = 0,15.

Příklad 9

Čistý vanadičnan bismutnatý

97,0 g pentahydrátu dusičnanu bismutitého a 72,0 g 54% kyseliny dusičné se rozpustí v 600 ml vody. K získanému roztoku se za míchání přidá roztok 28,0 g hydrátu vanadičnanu sodného, 7,1 g fluoridu sodného a 20,0 g hydroxidu sodného v 600 ml vody. Hodnota pH takto získané suspenze činí přibližně 0,9 a upraví se na 3,5 pomocí 30% roztoku hydroxidu sodného. Poté se suspenze míchá během jedné hodiny při této hodnotě pH za teploty místnosti. Potom se hodnota pH zvýší na 6,0 v průběhu jedné hodiny tím, že se pomalu přidává 1-normální roztok hydroxidu sodného. Nakonec se suspenze zahřívá na teplotu zpětného toku, přičemž hodnota pH této suspenze se udržuje 6,0 dalším přidáváním 1-normálního roztoku hydroxidu sodného (například pomocí příslušného zařízení k udržování hodnoty pH). Hodnota pH se udržuje 6,0 tak dlouho konstantní, až se suspenze začne barvit do žluta a hodnota pH samovolně vzroste. Suspenze pigmentu se potom míchá ještě jednu hodinu za teploty zpětného toku, přičemž

hodnota pH vystoupí přibližně na 8,5. Aby se dosáhlo neúplného přechodu vanadátu do roztoku, upraví se hodnota pH na 9,8. Suspenze se potom zfiltruje a filtrační koláč se promyje k odstranění solí a vysuší v sušárně za teploty 90 °C. Získá se poněkud načervenalý pigmentační prášek s nižší barvivostí, než jakou mají odpovídající bismutvanadátové pigmenty svrchu uvedeného obecného vzorce I.

Příklad 10: $(\text{Bi,Ca})(\text{V,Mo})\text{O}_4$

Změna množství fluoridu

97,0 g pentahydrátu dusičnanu bismutitého, 2,9 g tetrahydrátu dusičnanu vápenatého a 72,0 g 54% kyseliny dusičné se rozpustí v 600 ml vody. K získanému roztoku se za míchání přidá roztok 28,0 g vanadičnanu sodného jako hydrátu, 3,0 g dihydrátu molybdenanu sodného, 22,7 g fluoridu sodného a 20,0 g hydroxidu sodného v 600 ml vody. Hodnota pH takto získané suspenze je přibližně 0,9 a upraví se na 3,5 pomocí 30% roztoku hydroxidu sodného. Poté se suspenze míchá během jedné hodiny při této hodnotě pH za teploty místnosti. Potom se hodnota pH zvýší na 6,0 během jedné hodiny tím, že se pomalu přidává 1-normální roztok hydroxidu sodného. Nakonec se suspenze zahřívá na teplotu zpětného toku, přičemž se hodnota pH udržuje 6,0 dalším přidáváním 1-normálního roztoku hydroxidu sodného (například pomocí příslušeného zaříze-

ní k udržování hodnoty pH). Hodnota pH se udržuje 6,0 tak dlouho konstantní, až se suspenze začne barvit do žluta a hodnota pH samovolně vzroste. Suspenze pigmentu se potom míchá ještě jednu hodinu za teploty zpětného toku, přičemž hodnota pH vzroste asi na 8,5. Aby se dosáhlo neúplného přechodu vanadátu do roztoku, upraví se hodnota pH na 9,8. Suspenze se potom zfiltruje a filtrační koláč se promyje k odstranění solí a vysuší v sušárně za teploty 90 °C. Získá se 69 g zářivě žlutého pigmentu ve formě prášku, který vykazuje tyto výsledky elementární analýzy:

2,0 % Ca, 18,6 % V, 1,3 % Mo.

Výsledky elementární analýzy ukazují na tyto molární poměry:

vápník k bismutu = 0,17, molybden k vanadu = 0,04.

Příklad 11: $(\text{Bi}, \text{Ca})(\text{V}, \text{Mo})\text{O}_4$

Změna množství fluoridu

97,0 g pentahydrátu dusičnanu bismutitého, 2,9 g tetrahydrátu dusičnanu vápenatého a 72,0 g 54% kyseliny dusičné se rozpustí v 600 ml vody. K získanému roztoku se za míchání přidá roztok 28,0 g vanadičnanu sodného, jako hydrátu, 3,0 g dihydrátu molybdenanu sodného, 0,8 g fluoridu sodného a 20,0 g hydroxidu sodného v 600 ml vody. Hodnota pH

takto získané suspenze činí přibližně 0,9 a upraví se na 3,5 pomocí 30% roztoku hydroxidu sodného. Potom se suspenze míchá během jedné hodiny při této hodnotě pH za teploty místnosti. Poté se hodnota pH zvýší na 6,0 v průběhu jedné hodiny tím, že se pomalu přidává 1-normální roztok hydroxidu sodného. Nakonec se suspenze zahřívá na teplotu zpětného toku, přičemž hodnota pH suspenze se udržuje 6,0 dalším přidáváním 1-normálního roztoku hydroxidu sodného (například pomocí příslušného zařízení k udržování hodnoty pH). Hodnota pH se udržuje 6,0 konstantní tak dlouho, až se suspenze začne barvit do žluta a hodnota pH samovolně vzroste. Suspenze pigmentu se potom míchá ještě jednu hodinu za teploty zpětného toku, přičemž hodnota pH vzroste asi na 8,5. Aby se dosáhlo neúplného přechodu vanadátu do roztoku, hodnota pH se upraví na 9,8. Suspenze se potom zfiltruje a filtrační koláč se promyje k odstranění solí a vysuší v sušárně za teploty 90 °C. Získá se 69 g zářivě žlutého pigmentu ve formě prášku, který vykazuje tyto výsledky elementární analýzy: 2,0 % Ca, 18,6 % V, 1,3 % Mo.

Výsledky elementární analýzy ukazují na tyto molární poměry:

vápník k bismutu = 0,17, molybden k vanadu = 0,04.

Příklad 12: $(\text{Bi,Ca})(\text{V,Mo})\text{O}_4$

Přidávání fluoridových iontů po vysrážení

97,0 g pentahydrátu dusičnanu bismutitého, 2,9 g tetrahydrátu dusičnanu vápenatého a 72,0 g 54% kyseliny dusičné se rozpustí v 600 ml vody. K získanému roztoku se za míchání přidá roztok 28,0 g hydrátu vanadičnanu sodného, 3,0 g dihydrátu molybdenanu sodného a 20,0 g hydroxidu sodného v 600 ml vody. Hodnota pH takto získané suspenze činí přibližně 0,9. Poté se přidá roztok 7,1 g fluoridu sodného ve 100 ml vody a hodnota pH se upraví na 3,5 pomocí 30% roztoku hydroxidu sodného. Nakonec se suspenze míchá během jedné hodiny při této hodnotě pH za teploty místnosti. Potom se hodnota pH ^{na 6,0} zvýší v průběhu jedné hodiny tím, že se pomalu přidává 1-normální roztok hydroxidu sodného. Poté se suspenze zahřeje na teplotu zpětného toku, přičemž hodnota pH této suspenze se udržuje 6,0 dalším přidáváním 1-normálního roztoku hydroxidu sodného (například pomocí příslušného zařízení k udržování hodnoty pH). Hodnota pH se udržuje 6,0 tak dlouho konstantní, až se suspenze začne barvit do žluta a hodnota pH samovolně vzroste. Suspenze pigmentu se potom míchá ještě jednu hodinu za teploty zpětného toku, přičemž hodnota pH vzroste asi na 8,5. Aby se dosáhlo neúplného přechodu vanadátu do roztoku, hodnota pH se upraví na 9,8. Nato se suspenze zfiltruje a filtrační koláč se promyje k odstranění solí a vysuší v sušárně za teploty 90 °C. Zís-

ká se 69 g zářivě žlutého pigmentu ve formě prášku, který vykazuje tyto výsledky elementární analýzy:

2,0 % Ca, 18,6 % V, 1,3 % Mo.

Výsledky elementární analýzy ukazují na tyto molární poměry:

vápník k bismutu = 0,17, molybden k vanadu = 0,04.

Příklad 13: $(\text{Bi}, \text{Ca})(\text{V}, \text{Mo})\text{O}_4$

Přidávání fluoridových iontů při hodnotě pH 6,0

97,0 g pentahydrátu dusičnanu bismutitého, 2,9 g tetrahydrátu dusičnanu vápenatého a 72,0 g 54% kyseliny dusičné se rozpustí v 600 ml vody. K získanému roztoku se za míchání přidá roztok 28,0 g hydrátu vanadičnanu sodného, 3,0 g dihydrátu molybdenanu sodného a 20,0 g hydroxidu sodného v 600 ml vody. Hodnota pH takto získané suspenze činí přibližně 0,9 a upraví se na 3,5 pomocí 30% roztoku hydroxidu sodného. Nakonec se suspenze míchá během jedné hodiny při této hodnotě pH za teploty místnosti. Potom se hodnota pH zvýší v průběhu jedné hodiny na 6,0 tím, že se pomalu přidává 1-normální roztok hydroxidu sodného. Poté se suspenze zahřeje na teplotu zpětného toku a k suspenzi pigmentu se přidá roztok 7,1 g fluoridu sodného ve 100 ml vody, přičemž hodnota pH této suspenze se udržuje 6,0 dalším přidáváním 1-

-normálního roztoku hydroxidu sodného (například pomocí příslušného zařízení k udržování hodnoty pH). Hodnota pH se udržuje 6,0 konstantní tak dlouho, až se suspenze začne barvit do žluta a hodnota pH samovolně vzroste. Suspenze pigmentu se potom míchá ještě jednu hodinu za teploty zpětného toku, přičemž hodnota pH vzroste asi na 8,5. Aby se dosáhlo neúplného přechodu vanadátu do roztoku, hodnota pH se upraví na 9,8. Suspenze se potom filtruje a filtrační koláč se promyje k odstranění solí a vysuší v sušárně za teploty 90 °C. Získá se 69 g zářivě žlutého pigmentu ve formě prášku, který vykazuje tyto výsledky elementární analýzy:
2,0 % Ca, 18,6 % V, 1,3 % Mo.

Výsledky elementární analýzy ukazují na tyto molární poměry:

vápník k bismutu = 0,17, molybden k vanadu = 0,04.

Příklad 14

Příklad použití na HDPE

3 g pigmentu podle tohoto vynálezu z příkladu 1 a 1000 g ^RVestolen (dodavatel: HUELS) se vnesou do skleněné baňky o objemu 3 litry a míchají za sucha po dobu 2 hodin. Nakonec se směs dvakrát extruduje za teploty 200 °C a potom granuluje. Nakonec se na stříkacím stroji vyrobí destičky o

tloušťce 1,5 mm, přičemž ke zkoušce stálosti za tepla se stříkací stroj vystaví vždy 5 minut teplotě mezi 220 a 300 °C. Pigment projevuje vynikající stálost za tepla.

Příklad 15

Příklad použití na PVC

0,5 g pigmentu získaného podle příkladu 1 se smíchá s 76 g polyvinylchloridu, 33 g diaktylfthalátu, 2 g d^obutylcindilaurátu a 2 g oxidu titaničitého a získaná směs se zpracuje na válcovací stolici během 15 minut za teploty 160 °C na tenké folie. Takto získané žluté vybarvení s odstínem do zelena má dobrou barvivost, dobrou krycí a migrační stálost a je také stálé na světle.

Příklad 16

Použití v alkyd-melaminovém vypalovacím laku

Promíchá se 60 g 60% roztoku nevysušené alkydové pryskyřice v xylenu (obchodní označení ^RBecksol 27-320, výrobek firmy Reichhold-Albert-Chemie), 36 g 50% roztoku melamin-formaldehydové pryskyřice ve směsi butanolu s xylenem (obchodní označení ^RSuper-Beckamin 13-501, výrobek firmy Reichhold-Albert-Chemie), 2 g xyleny a 2 g methylcellosolvu. 100 g této směsi se promíchá pomocí míchadla na homogenní lakový roztok.

30 g takto získaného čirého laku, 10 g pigmentu připraveného podle příkladu 1, 9 ml methyloisobutylketonu a 135 g skleněných perel (o průměru 4,5 mm) se disperguje po dobu 16 hodin v kyvadlovém mlýně Vibratom (výrobek firmy Siebtechnik, Mülheim/Ruhr, SRN). Takto získaný lak se natáhne pomocí zařízení ke zhotovování filmů Erichsen Typ 238/1 na hliníkové pásy povlečené vinylovým lakem. Získaný lak se ponechá jednu hodinu na vzduchu a poté se během 30 minut vypálí za teploty 130 °C. Dosáhne se zářivě žlutý lakový povlak s odstínem do zelena, který má dobrou stálost na světle.

Pracovní postup pro výrobu bílého plnivového laku ke stanovení barvivosti

Ke stanovení barvivosti se dosáhne vybarvení laku tímto způsobem:

K nastavení standardní sytosti vybarvení 1/25, stanoveného podle normy DIN 53 235, se přidá množství x g barevného pigmentu (bismutvanadátového pigmentu podle tohoto vynálezu), vztaženo na 10,0 g oxidu titaničitého, takže se dosáhne součtu $x + y$ 33,0 g.

Do 180ml skleněné nádoby s poklopem se postupně vnese:

100 g skleněných perel o průměru 3 mm,
28,0 g dispergačního prostředí,
x g barevného pigmentu a
y g oxidu titaničitého (typ RCR-2, výrobek firmy Tioxid).

Dispergační prostředí sestává z
34,4 % alkydového laku (Nebores^R SP-24-70, ftalát alkydové
pryskyřice, přičemž ftalát je tvořen se sojovým ole-
jem, 70 % hmotnostních, rozpuštěný v Shellsol^R
(v lakovém benzínu firmy Necarbo)),
47 % rozpuštědla (Shellsol^R H),
0,3 % dispergačního prostředku Borchigen^R 911 (sojový leci-
thin firmy Borches),
0,8 % prostředku proti vytváření povrchu podobného kůžě
(Exkin^R 2, 10 % v Shellsol^R H),
1,1 % smáčecího prostředku (1% Baysilon^R MA v Shellsol^R H,
výrobek firmy Byk-Malinckrodt),
16,4 % sušidla (směs oktanoátů tvořených solemi: 6,0 % Zr,
1,2 % Co, 3,0 % Ca).

K dispergování se skleněná nádobka s obsahem uve-
deným svrchu třepe po dobu 15 minut na dispergačním aparátě
Skandex. Potom se přidá 70 g Nebores^R SP-24-70 a během 10
minut se opět provádí dispergace na dispergačním aparátě
Skandex. Na nátěrové karty (kartón firmy Leneta, USA, forma

WDX) se pomocí zařízení ke zhotovování filmu Bird Applicator BA-30 nanese lakový film, který se potom ponechá na vzduchu po dobu 12 hodin schnout (tloušťka mokrého filmu: 80 μm , tloušťka suchého filmu: 35 μm). Poté se provede měření barvivosti.

Měření barvivosti

Měření barvivosti se provádí na lakovém filmu, který je popsán svrchu. Ke stanovení barvivosti se měří na lakových filmech, které jsou zhotoveny pouze na bílém podkladě. Stanovení barvivosti na základě normy 53 235 se provádí jak již bylo popsáno.

Technické údaje o měřicím aparátě

spektrofotometr	Datacolor 3890
geometrie	d/8 °
měřicí otvor	27 mm
vlnová délka	400 až 700 nm, každých 20 nm.

Kalibrace

Bílý standard se zhotoví ze síranu barnatého pro měření barvivosti (výrobek firmy Merck). K tomuto účelu se

vylisují tablety a naměřené hodnoty se pokládají za absolutní. Černý standard (firmy Zeiss) je naproti tomu uzavřená trubice vyložená sametem (hodnota reflexe = 0 %).

Pracovní postup pro výrobu laku s plnými odstíny

Vzbarvovací lak se vyrobí takto:

Do 180ml skleněné nádoby s poklopem se postupně

vnese:

70 ml skleněných perel o průměru 3 mm,
30,0 g dispergačního prostředí a
21,0 g barevného pigmentu.

Dispergační prostředí sestává z

28,6 % ^RSetal 84 XX 70 (výrobek firmy Synthese, Nizozemsko) a
71,4 % xylenu.

K dispergování se skleněná nádoba s obsahem uvedeným svrchu třepe po dobu 15 minut na dispergačním aparátě Skandex (výrobek firmy Internatio-Alchemy). Potom se přidá 62,0 g pojiva a během 5 minut se opět provádí třepání na dispergačním aparátě Skandex.

Pojivo sestává z těchto složek:

53,4 % ^RSetal 84 XX 70 (výrobek firmy Synthese, Nizozemsko),

- 25,6 % ^RSetamine US 132 BB 70 (výrobek firmy Synthese,
Nizozemsko),
3,1 % smáčecího prostředku (1,0 % ^RBaysilon Oel MA firmy
Bayer a 98,0 % Depanol^R J),
6,1 % n-butanolu (nejčistšího),
8,6 % rozpouštědla (^RSolvesso 100, výrobek firmy Esso) a
3,1 % isoforonu (3,5,5-trimethyl-2-cyklohexen-1-on).

Způsob vybarvení laku

Lak s plným odstínem a bílý plnivový lak se nastříkají na plech.

Podrobnosti:

stříkací tlak	0,25 MPa,
tloušťka filmu (suchého)	80 μ m,
vypařování	30 minut za teploty místnosti,
vypalování	30 minut za teploty 130 °C.

Plech se znova postříkají, takže nakonec je použit opakní lakový film o tloušťce 160 μ m (tloušťka suchého filmu).

Měření barvivosti

S laky s plným odstínem se mohou změřit normové barevné hodnoty X, Y a Z. Měření 16 reflekčních hodnot a výpočet normových barevných hodnot X, Y a Z se provádí podle normy DIN 5933 pro normovaný druh světla D 65 a 10° pozorovatele, s lesklým uzávěrem. Vypočtené hodnoty jsou vztaženy ke 4% povrchové reemisi.

Technické údaje o měřicím aparátě, stejně jako kalibrace :

Jsou stejné jako svrchu, kde jsou uvedeny v souvislosti se stanovením barvivosti.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob zlepšené výroby bismutvanadátových sloučenin obecného vzorce I



ve kterém

A znamená kov alkalické zeminy, zinek nebo jejich směs,

D představuje molybden, wolfram nebo jejich směs,

a molární poměr A k bismutu je mezi 0,03 a 0,4 a molární poměr D k vanadu je mezi 0,01 a 0,3, stejně jako na nich založených pevných roztoků, a) smícháním s následujícím vysrážením roztoku bismutité soli, obsahující sůl alkalické zeminy nebo zinečnatou sůl nebo jejich směs, s vodným roztokem vanadátové soli, obsahujícím podle potřeby molybdenátovou nebo wolframátovou sůl nebo jejich směs ve svrchu uvedených molárních poměrech, a b) následující krystalizací a stárnutím částic nejprve vysrážených v amorfní formě ze získané suspenze, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se během promíchávání a/nebo následujícího krystalizačního stupně použijí fluoridové ionty v množství od 0,1 do 3 mol na 1 mol bismutu.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v obecném vzorci I A znamená vápník nebo stroncium a D znamená molybden nebo wolfram.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e

t í m, že v obecném vzorci I A } znamená vápník a D znamená molybden.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že fluoridové ionty jsou přítomny v roztoku vanadátu.

5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že fluoridové ionty se, přimíchají teprve při ve stupni následujícím^{ho} zpracování, krystalizaci a stárnutí.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se použije 1 dílu molárního fluoridové soli, vztaženo na 1 díl molární bismutu.

7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že získané sloučeniny se potahují anorganickým nebo organickým ochranným povlakem.