



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105392848 B

(45)授权公告日 2018.02.13

(21)申请号 201480041355.3

(22)申请日 2014.07.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105392848 A

(43)申请公布日 2016.03.09

(30)优先权数据

13177986.0 2013.07.25 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.01.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/063299 2014.07.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/011639 EN 2015.01.29

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 E·M·木塔比 A·沃斯卢斯

C·库雅特 G·J·德林 P·拉夫

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘娜 刘金辉

(51)Int.Cl.

C09C 1/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101107331 A, 2008.01.16,

US 5536309 A, 1996.07.16,

US 5034430 A, 1991.07.23,

US 5753028 A, 1998.05.19,

US 5336312 A, 1994.08.09,

审查员 姜小青

权利要求书2页 说明书13页

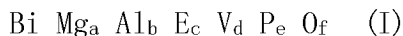
(54)发明名称

钒酸铋颜料

(57)摘要

本发明提供一种钒酸铋颜料,所述颜料掺杂有Mg、Al和P组合以及任选元素E,其中Bi、V、Mg、Al、P和E的摩尔比对应于式 $\text{Bi}_a\text{Mg}_b\text{Al}_c\text{E}_d\text{V}_e\text{P}_f$,其中E选自Be、Ca、Sr、Ba、Zr、Mo、Ce及其组合; $0.001 \leq a \leq 0.2$; $0.001 \leq b \leq 0.2$; $0 \leq c \leq 1.7$; $0.5 \leq d \leq 2.3$; $0.001 \leq e \leq 0.5$;和f表示满足阳离子价态需要的氧原子数。所述颜料可用作各种应用中,尤其是将高分子量有机材料如涂料组合物、油漆、印刷油墨、液体油墨、塑料、膜、纤维或者陶瓷或玻璃用釉料着色中的着色剂。

1. 式 (I) 的钒酸铋颜料:



其中E选自Ca、Sr、Ba、Zr、Mo、Ce及其组合;

$$0.001 \leq a \leq 0.2;$$

$$0.001 \leq b \leq 0.2;$$

$$0 \leq c \leq 1.7;$$

$$0.5 \leq d \leq 2.3;$$

$$0.001 \leq e \leq 0.5; \text{ 和}$$

f表示满足阳离子价态需要的氧原子数。

2. 根据权利要求1的钒酸铋颜料, 其中

$$0.001 \leq b \leq 0.15。$$

3. 根据权利要求1的钒酸铋颜料, 其中

$$0.001 \leq a \leq 0.15; 0.001 \leq b \leq 0.15; 0 \leq c \leq 1.5; 0.8 \leq d \leq 2.3; \text{ 和 } 0.01 \leq e \leq 0.4。$$

4. 根据权利要求1的钒酸铋颜料, 其中

E选自Ca、Zr、Mo、Ce及其组合; 和

$$0.001 \leq c \leq 1.5。$$

5. 根据权利要求2的钒酸铋颜料, 其中

E选自Ca、Zr、Mo、Ce及其组合; 和

$$0.001 \leq c \leq 1.5。$$

6. 根据权利要求3的钒酸铋颜料, 其中

E选自Ca、Zr、Mo、Ce及其组合; 和

$$0.001 \leq c \leq 1.5。$$

7. 根据权利要求1-6中任一项的钒酸铋颜料, 其中

E选自Ca、Zr、Mo及其组合;

$$0.001 \leq c \leq 0.5 \text{ 和 } 0.8 \leq d \leq 1.5。$$

8. 根据权利要求1-6中任一项的钒酸铋颜料, 其中

E为Ca和/或Zr; 和

$$0.001 \leq c \leq 0.5。$$

9. 根据权利要求1-6中任一项的钒酸铋颜料, 其中

E为Ca和/或Zr; 和

$$0.01 \leq c \leq 0.5。$$

10. 根据权利要求1-6中任一项的钒酸铋颜料, 其中

E为Zr和Mo;

$$0.001 \leq a \leq 0.15; 0.001 \leq b \leq 0.15; 0.01 \leq c \leq 0.5; 0.8 \leq d \leq 1.5; \text{ 和 } 0.01 \leq e \leq 0.4。$$

11. 根据权利要求7的钒酸铋颜料, 其中

E为Zr和Mo;

$$0.001 \leq a \leq 0.15; 0.001 \leq b \leq 0.15; 0.01 \leq c \leq 0.5; 0.8 \leq d \leq 1.5; \text{ 和 } 0.01 \leq e \leq 0.4。$$

12. 根据权利要求1-6中任一项的钒酸铋颜料, 其中

E为Ce或者Zr和Ce组合或者Ca和Ce组合;

- $0.001 \leq a \leq 0.15; 0.001 \leq b \leq 0.15; 0.01 \leq c \leq 1.5; 0.8 \leq d \leq 2.3; \text{和} 0.01 \leq e \leq 0.4$ 。
13. 根据权利要求1-6中任一项的钒酸铋颜料, 其中
E为Ca、Zr和Ce组合;
 $0.001 \leq a \leq 0.15; 0.001 \leq b \leq 0.15; 0.01 \leq c \leq 1.5; 0.8 \leq d \leq 2.3; \text{和} 0.01 \leq e \leq 0.4$ 。
14. 根据权利要求1-6中任一项的钒酸铋颜料, 其中
E为Ca、Zr和Mo组合;
 $0.001 \leq a \leq 0.15; 0.001 \leq b \leq 0.15; 0.01 \leq c \leq 0.5; 0.8 \leq d \leq 1.5; \text{和} 0.01 \leq e \leq 0.4$ 。
15. 根据权利要求7的钒酸铋颜料, 其中
E为Ca、Zr和Mo组合;
 $0.001 \leq a \leq 0.15; 0.001 \leq b \leq 0.15; 0.01 \leq c \leq 0.5; 0.8 \leq d \leq 1.5; \text{和} 0.01 \leq e \leq 0.4$ 。
16. 根据权利要求1-3中任一项的钒酸铋颜料, 其中c为0;
 $0.001 \leq a \leq 0.15; 0.001 \leq b \leq 0.15; 0.8 \leq d \leq 1.5; \text{和} 0.01 \leq e \leq 0.4$ 。
17. 根据权利要求1-6中任一项的钒酸铋颜料, 其中钒以V(V)和V(IV)存在, 摩尔比为1:0.01-1:0.3。
18. 根据权利要求16的钒酸铋颜料, 其中钒以V(V)和V(IV)存在, 摩尔比为1:0.01-1:0.3。
19. 一种制备如权利要求1-18中任一项所定义的式(I)的钒酸铋颜料的方法, 所述方法包括如下步骤:
a) 在Mg、Al和任选地E和/或V(IV)的可溶性盐以及可溶性磷酸盐存在下在0.1-10的pH范围内用酸性铋盐溶液处理碱性钒酸盐溶液以形成沉淀;
b) 煅烧沉淀; 和
c) 研磨以形成颜料颗粒。
20. 如权利要求1-18中任一项所定义的钒酸铋颜料在将涂料组合物、油漆、印刷油墨、液体油墨、塑料、膜、纤维或者陶瓷或玻璃用釉料着色中的用途。
21. 用如权利要求1-18中任一项所定义的钒酸铋颜料着色的涂料组合物、油漆、印刷油墨、液体油墨、塑料、膜、纤维、陶瓷或玻璃用釉料。
22. 一种将涂料组合物、油漆、印刷油墨、液体油墨、塑料、膜、纤维、陶瓷或玻璃用釉料着色的方法, 所述方法包括向其中加入如权利要求1-18中任一项所定义的钒酸铋颜料。

钒酸铋颜料

[0001] 本发明涉及一种掺杂有磷、镁和铝组合以及任选一种或多种其他颜料的钒酸铋颜料,其生产方法及其作为各种应用中,尤其是将高分子量有机材料如涂料组合物、油漆、印刷油墨、液体油墨、塑料、膜、纤维、陶瓷和玻璃用釉料着色中的着色剂的用途。

[0002] 当需要具有良好性能特性的黄色着色时,通常使用铬酸铅颜料。然而,由于环境限制和要求,含铬酸盐的颜料和含铅的颜料的应用正在减少。

[0003] 熟知钒酸铋颜料作为合适的黄色颜料。除了纯 BiVO_4 颜料外,存在大量 BiVO_4 颜料,其中一些金属和/或氧原子被其他金属和/或非金属替代。特别地,它们由于其低毒性及其良好配色性而在不同应用如涂料、印刷油墨和塑料中具有高价值。

[0004] 为了改进其性能特性,尤其是其热稳定性、耐候性和耐化学品性,钒酸铋颜料通常提供有例如金属磷酸盐、金属氟化物和/或金属氧化物(包括硅酸盐)的稳定涂层。该类涂层通常为无孔且连续的,通过从优选地相应金属的可溶性盐的水溶液中沉淀磷酸盐、氧化物或氢氧化物和氟化物而生产。包含至少一个含氟化钙、氟氧化铋或氟化镧或氟氧化镧的涂层的钒酸铋颜料由EP-A-0984044已知。涂覆颜料描述为实现比未涂覆颜料好的色度 C^* (根据国际照明委员会(Commission Internationale de l'Eclairage)的 L^*C^*h 体系)。US-A-5,958,126公开了通过将氢氧化铝、氢氧化钙和磷酸锌组合涂覆于钒酸铋颜料上所提供的稳定效果。根据US-A-5,858,080,其表面颗粒涂覆有聚乙烯醇的C.I.颜料黄184显示出比未涂覆颜料好的着色力、色度和光泽值。

[0005] US-A-5,753,028公开了红黄色调的含Fe的钒酸铋颜料,然而其色空间限于小于78的亮度值 L^* ,78-85的色角(色相)和85-93的色度值 C^* 。该类颜料显示出不希望的磁性。通过施加硝酸钙和铝的盐溶液和磷酸而描述了在形成颜料之后的稳定步骤。

[0006] US-A-5,536,309公开了掺杂有各种元素组合的钒酸铋颜料。例如,描述了掺杂有P、Ca和Zn或者P、Si和Zn的颜料。通过在制备方法期间加入掺杂材料来制备这些颜料,任选地可在各阶段将六氟硅酸锌加入反应混合物中。提及低于100的色度值。

[0007] US-A-5,123,965公开了一种稳定钒酸铋颜料以对抗盐酸破坏的方法,通过用2-20重量%选自Ca、Mg、Al、Zr或Ti的金属正磷酸盐或其混合物或用正磷酸锌处理纯钒酸铋颜料或 $(\text{Bi}, \text{Ca})(\text{V}, \text{Mo})\text{O}_4$ 颜料而进行。

[0008] US-A-5,186,748公开了一种制备 $(\text{Bi}, \text{A})(\text{V}, \text{Mo})\text{O}_4$ 的方法,其中A可为Ca、Mg、Sr和/或Zn,在前体溶液的混合步骤和/或在将无定形形式转化成结晶形式的后处理步骤期间使用氟化物。然而,钼对就光致变色而言的稳定性有不利影响。

[0009] 因此,对具有改进的配色性和性能特性如高遮盖力、高色度和/或优异耐候性,尤其是高色度的钒酸铋颜料存在需求。

[0010] 因此,本发明的目的是提供一种钒酸铋颜料,其显示出所需的配色性,尤其是高色度,高着色力和/或高遮盖力,兼具在各种应用中的优异性能特性如耐候性。

[0011] 已发现一种显示出良好耐候性和颜色性质的所需性能特性的钒酸铋颜料。所述颜料确实仅包含不涉及毒理学概念的元素。

[0012] 因此,本发明的第一方面涉及一种掺杂有Mg、Al和P组合以及任选元素E的钒酸铋

颜料,其中Bi、V、Mg、Al、P和E的摩尔比对应于下式:

[0013] $\text{Bi Mg}_a \text{Al}_b \text{E}_c \text{V}_d \text{P}_e \text{O}_f$ (I)

[0014] 其中E选自Ca、Sr、Ba、Zr、Mo、Ce及其组合;

[0015] $0.001 \leq a \leq 0.2$;

[0016] $0.001 \leq b \leq 0.2$;

[0017] $0 \leq c \leq 1.7$;

[0018] $0.5 \leq d \leq 2.3$;

[0019] $0.001 \leq e \leq 0.5$; 和

[0020] f表示满足阳离子价态需要的氧原子数。

[0021] 另一方面,本发明涉及一种制备如上文所定义的式(I)的钒酸铋颜料的方法,所述方法包括如下步骤:

[0022] a) 在镁和铝的可溶性盐以及可溶性磷酸盐存在下在0.1-10的pH范围内用酸性铋盐溶液处理碱性钒酸盐溶液以形成沉淀;

[0023] b) 煅烧沉淀; 和

[0024] c) 研磨煅烧产物以形成颜料颗粒。

[0025] 此外,本发明涉及如上文所定义的颜料在将涂料组合物、油漆、印刷油墨、液体油墨、塑料、膜、纤维或陶瓷玻璃用釉料着色中的用途。

[0026] 此外,提供用如上文所定义的颜料着色的涂料组合物、油漆、印刷油墨、液体油墨、塑料、膜、纤维或陶瓷或玻璃用釉料。

[0027] 此外,提供一种将涂料组合物、油漆、印刷油墨、液体油墨、塑料、膜、纤维或陶瓷和玻璃用釉料着色的方法,所述方法包括向其中加入如上文所定义的颜料。

[0028] 本文所用术语C*(色度)是指国际照明委员会所规定的L*C*h色空间(也称为CIELAB)中的色度,其中L*为亮度且h为色相角。L*值通常以45°的观察角测量。

[0029] Ca、Sr、Ba、Zr、Mo和Ce组合是指两种或更多种金属,优选两种、三种或四种金属的任意可能组合。

[0030] 变量a优选为 $0.001 \leq a \leq 0.15$,更优选 $0.005 \leq a \leq 0.12$ 。

[0031] 变量b优选为 $0.001 \leq b \leq 0.15$,更优选 $0.005 \leq b \leq 0.12$ 。

[0032] 变量c优选为 $0.001 \leq c \leq 1.7$,更优选 $0.001 \leq c \leq 1.5$,最优选 $0.01 \leq c \leq 1.5$ 。

[0033] 变量d优选为 $0.8 \leq d \leq 2.3$,更优选 $0.85 \leq d \leq 2.2$ 。

[0034] 变量e优选为 $0.001 \leq e \leq 0.4$,更优选 $0.01 \leq e \leq 0.4$ 。

[0035] 在优选方面,颜料具有式(I),其中 $0.001 \leq a \leq 0.15$; $0.001 \leq b \leq 0.15$; $0 \leq c \leq 1.5$; $0.8 \leq d \leq 2.3$; 和 $0.01 \leq e \leq 0.4$ 。

[0036] 任选地,可存在其他掺杂剂,其优选为如下中的至少一种:Ca、Zr、Mo或Ce或者两种、三种或四种金属的任意组合,例如Ca;Ce;Zr;Ca和Zr;Zr和Ce;Ca和Ce;Ca、Zr和Ce;Zr和Mo;或者Ca、Zr和Mo。

[0037] 因此,更优选式(I)颜料,其中E选自Ca、Zr、Mo、Ce及其组合; $0.001 \leq c \leq 1.7$; 优选 $0.001 \leq c \leq 1.5$,更优选 $0.01 \leq c \leq 1.5$ 。

[0038] 当E选自Ca、Zr、Mo及其组合时,变量c和d优选如下: $0.001 \leq c \leq 0.5$ 和 $0.8 \leq d \leq 1.5$; 更优选 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 和 $0.8 \leq d \leq 1.5$ 。

[0039] 另一优选的式(I)颜料为如下的颜料:其中E选自如下组合:Ca和Zr;Zr和Ce;Ca和Ce;Ca、Zr和Ce;Zr和Mo;或者Ca、Zr和Mo; $0.001 \leq a \leq 0.15$; $0.001 \leq b \leq 0.15$; $0.001 \leq c \leq 1.5$; $0.8 \leq d \leq 2.3$; 和 $0.01 \leq e \leq 0.4$; 优选 $0.01 \leq c \leq 1.5$ 。

[0040] 有利地,颜料为如下的式(I)颜料,其中E为Ca和/或Zr,和 $0.001 \leq c \leq 0.5$, 优选 $0.01 \leq c \leq 0.5$, 更优选 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 。

[0041] 因此,优选的颜料为如下的式(I)颜料,其中E为Ca; $0.001 \leq a \leq 0.15$; $0.001 \leq b \leq 0.15$; $0.001 \leq c \leq 0.5$; $0.8 \leq d \leq 1.5$; 和 $0.01 \leq e \leq 0.4$;

[0042] 优选地 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 。

[0043] 另一优选的颜料为如下的式(I)颜料,其中E为Zr; $0.001 \leq a \leq 0.15$; $0.001 \leq b \leq 0.15$; $0.001 \leq c \leq 0.5$; $0.8 \leq d \leq 1.5$; 和 $0.01 \leq e \leq 0.4$; 优选 $0.01 \leq c \leq 0.5$, 更优选 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 。

[0044] 另一优选的颜料为如下的式(I)颜料,其中E为Ca和Zr; $0.001 \leq a \leq 0.15$; $0.001 \leq b \leq 0.15$; $0.01 \leq c \leq 0.5$; $0.8 \leq d \leq 1.5$; 和 $0.01 \leq e \leq 0.4$ 。

[0045] 另一优选的颜料为如下的式(I)颜料,其中E为Zr和Mo; $0.001 \leq a \leq 0.15$; $0.001 \leq b \leq 0.15$; $0.01 \leq c \leq 0.5$; $0.8 \leq d \leq 1.5$; 和 $0.01 \leq e \leq 0.4$ 。

[0046] 另一优选的颜料为如下的式(I)颜料,其中E为Ce或Zr和Ce组合或Ca和Ce组合; $0.001 \leq a \leq 0.15$; $0.001 \leq b \leq 0.15$; $0.01 \leq c \leq 1.5$; $0.8 \leq d \leq 2.3$; 和 $0.01 \leq e \leq 0.4$ 。

[0047] 当E为Ce时,优选如下的式(I)颜料,其中 $0.01 \leq c \leq 1.3$; 优选 $0.1 \leq c \leq 1.2$; 更优选 $0.5 \leq c \leq 1.2$ 。

[0048] 另一优选的颜料为如下的式(I)颜料,其中E为Ca、Zr和Ce组合; $0.001 \leq a \leq 0.15$; $0.001 \leq b \leq 0.15$; $0.01 \leq c \leq 1.5$; $0.8 \leq d \leq 2.3$; 和 $0.01 \leq e \leq 0.4$ 。

[0049] 另一优选的颜料为如下的式(I)颜料,其中E为Ca、Zr和Mo组合; $0.001 \leq a \leq 0.15$; $0.001 \leq b \leq 0.15$; $0.01 \leq c \leq 0.5$; $0.8 \leq d \leq 1.5$; 和 $0.01 \leq e \leq 0.4$ 。

[0050] 另一优选的颜料为如下的式(I)颜料,其中 $c = 0$; $0.001 \leq a \leq 0.15$; $0.001 \leq b \leq 0.15$; $0.8 \leq d \leq 1.5$; 和 $0.01 \leq e \leq 0.4$ 。

[0051] 变量a、b、c、d和e对应于本发明式(I)颜料中包含的各元素的摩尔比。

[0052] 如上所述,变量f表示满足阳离子价态需要的氧原子数。铋与氧的摩尔比可为1:3-1:4.5, 优选1:3.2-1:4.3。

[0053] 在包含元素E组合的实施方案内,各元素可以彼此的任意比使用。

[0054] 当E为Ca和Zr组合时,Ca:Zr的摩尔比优选为0.01:0.09-0.4:0.6, 更优选0.1:0.9-0.4:0.6。

[0055] 当E为Mo和Zr组合时,Mo:Zr的摩尔比优选为0.01:0.09-0.5:0.5, 更优选0.1:0.9-0.5:0.5。

[0056] 当E为Ce和Zr组合时,Ce:Zr的摩尔比优选为0.5:0.5-0.99:0.01, 更优选0.7:0.2-0.95:0.05。

[0057] 当E为Ce和Ca组合时,Ce:Ca的摩尔比优选为0.7:0.3-0.99:0.01, 更优选0.8:0.2-0.95:0.05。

[0058] 当E为Ca、Zr和Ce组合时,Ca:Zr:Ce的摩尔比优选为0.05:0.05:0.9-0.1:0.3:0.6, 更优选0.05:0.1:0.85-0.09:0.1:0.81。

[0059] 当E为Ca、Zr和Mo组合时,Ca:Zr:Mo的摩尔比优选为0.05:0.7:0.25-0.2:0.35:0.45,更优选0.05:0.65:0.3-0.15:0.35:0.5。

[0060] 在式(I)颜料内,掺杂剂可取代铋和/或钒的位点。

[0061] 铋通常以Bi(III)存在。钒通常以V(V)存在,本发明还提供一种颜料,其中钒以V(V)和V(IV)存在。V(IV)可通过加入合适的V(IV)盐而引入本发明颜料中。例如,含氧硫酸钒(IV)可用于制备本发明颜料的方法中。

[0062] V(IV)的摩尔量可为至多0.3mol%,基于1mol钒。

[0063] 因此,本发明的优选方面涉及如下的式(I)颜料,其中钒以V(V)和V(IV)存在。V(V):V(IV)的摩尔比可为1:0.01-1:0.3,优选1:0.05-1:0.25。

[0064] V(IV)可存在于任意式(I)颜料中,优选与Zr组合或者与Ca和Zr组合或者与Zr和Mo组合或者与Zr、Mo和Ca组合。还优选V(IV)存在于其中c为0的式(I)颜料中。

[0065] 颜料颗粒的组成在内外可不同。因此,式(I)应视为颜料整体上的平均组成。

[0066] 包含Zr或者Zr和Mo组合的式(I)颜料的特征在于显著高的着色力和/或遮盖力,尤其是与现有技术的钒酸铋颜料或不含该类元素的钒酸铋颜料相比。

[0067] 因此,本发明涉及Zr或者Zr和Mo作为钒酸铋颜料中掺杂剂以提高着色力和/或遮盖力的用途。钒酸铋颜料可为纯钒酸铋或掺杂有除Zr和Mo外的元素的钒酸铋颜料。

[0068] 包含V(IV)或者V(IV)和Zr组合的式(I)颜料的特征在于显著高的遮盖力,尤其是与现有技术的钒酸铋颜料或不含该类元素的钒酸铋颜料相比。

[0069] 因此,本发明涉及V(IV)或者V(IV)和Zr作为钒酸铋颜料中掺杂剂以提高遮盖力的用途。钒酸铋颜料可为纯钒酸铋或掺杂有除V(IV)和Zr外的元素的钒酸铋颜料。

[0070] 本发明颜料有利地通过如下方法而制备:包括湿化学沉淀工艺,其中通过在所需掺杂剂存在下在合适pH下混合适当前体溶液而形成沉淀,和所形成沉淀的煅烧步骤。

[0071] 另一方面,本发明涉及一种制备如上文任意方面所定义的式(I)的钒酸铋颜料的方法,所述方法包括如下步骤:

[0072] a) 在镁和铝的可溶性盐以及可溶性磷酸盐存在下在0.1-10的pH范围内用酸性铋盐溶液处理碱性钒酸盐溶液以形成沉淀;

[0073] b) 煅烧沉淀;和

[0074] c) 研磨煅烧产物以形成颜料颗粒。

[0075] 任选地,可在步骤a)中加入其他掺杂剂的可溶性盐,优选以水溶液加入。其中盐彼此混合的顺序通常不重要。在步骤a)期间通常进行搅拌。

[0076] 因此,本发明涉及一种制备如上文任意方面所定义的式(I)的钒酸铋颜料的方法,所述方法包括如下步骤:

[0077] a) 在Mg、Al和任选地E和/或V(IV)的可溶性盐以及可溶性磷酸盐存在下在0.1-10的pH范围内用酸性铋盐溶液处理碱性钒酸盐溶液以形成沉淀;

[0078] b) 煅烧沉淀;和

[0079] c) 研磨以形成颜料颗粒。

[0080] 通常,步骤a)包括在镁和铝的可溶性盐以及可溶性磷酸盐和任选地其他掺杂剂的可溶性盐存在下用酸性铋盐溶液处理碱性钒酸盐溶液。含有磷酸盐的碱性钒酸盐溶液可用作初始进料,向其中加入酸性铋盐溶液,然后加入含镁和铝盐的溶液以及任选地掺杂剂的

其他溶液。掺杂剂如Zr也可存在于钒酸盐溶液中。掺杂剂如Ce可存在于铋盐溶液中。通常，酸性硝酸铋溶液含有硝酸且具有0.1-3的pH。溶液可在5-30℃，优选7-25℃的温度下混合。

[0081] 通常，当pH适当地调节至0.1-10（通常使用碱和酸）时，发生沉淀反应。在沉淀结束时，pH通常为3-6，优选3-5。对于步骤a)的反应时间可根据批料大小改变，通常为约4-120min。

[0082] 通常，当组合所有组分时，向混合物中加入氧化剂，例如碱金属如钠和钾的过氧盐，尤其是过硼酸钠，或过氧化氢。

[0083] 通常可将混合物加热至回流温度，同时保持pH恒定为3-6，优选3-5。为了保持pH恒定，一旦pH保持下降，就可连续地加入碱，并且混合物应在升高温度下搅拌，直至pH本身保持恒定。这通常耗时0.5-5小时。

[0084] 所得沉淀可以常规方式分离，例如通过过滤或离心、无盐洗涤和任选地干燥和进行解凝集，例如在Brown混合器中。

[0085] 在煅烧之前，沉淀产物可以干或湿状态研磨，优选在含水悬浮液中，使得可省却在先的干燥步骤。

[0086] 然后，将沉淀产物煅烧，并将煅烧产物研磨以获得作为颜料适用于应用的粒度。

[0087] 适用于沉淀钒酸铋固体的可溶性前体化合物例如为如下的盐：

[0088] -偏-、正-或聚钒酸铵和碱金属偏-、正-或聚钒酸盐，尤其是偏钒酸钾或钠；

[0089] -碱金属磷酸盐或磷酸氢盐如磷酸钾或钠，或优选磷酸；

[0090] -硝酸铋(III)或乙酸铋，尤其是硝酸铋；

[0091] -氢氧化镁或氧化镁；和

[0092] -硝酸铝。

[0093] 任选掺杂剂的合适可溶性前体化合物可为如下：

[0094] -氢氧化钙或硝酸钙；

[0095] -含氧硝酸锆或硫酸锆(IV)；

[0096] -碳酸铈；

[0097] -含氧硫酸钒(IV)；

[0098] -碱金属钼酸盐或钼酸铵，尤其是钼酸钠或钾。

[0099] 合适碱为无机碱如氢氧化钠或钾水溶液，例如5-50重量%浓度，和碳酸钠水溶液，例如5-30重量%浓度。合适的酸例如为硝酸，通常65重量%浓度。

[0100] 前体溶液通常以基本上对应于所需化学计算量的量使用以获得所需摩尔比，通常以适当过量使用。磷酸通常可以过量使用。

[0101] 上述盐溶液的上限浓度通常通过所用盐的溶解度确定，但有利的是使用稀释溶液。盐溶液的浓度通常为0.001-50重量%，优选0.01-30重量%。

[0102] 铋盐与镁盐的摩尔比通常为1:0.001-1:0.3，优选1:0.001-1:0.25。

[0103] 铋盐与铝盐的摩尔比通常为1:0.001-1:0.3，优选1:0.001-1:0.25。

[0104] 铋盐与钒盐的摩尔比通常为1:0.5-1:2.5。

[0105] 铋盐与磷酸盐的摩尔比通常为1:0.001-1:0.7，优选1:0.01-1:0.56。

[0106] 当d大于0时，通常调节铋盐与含E的盐的摩尔比，以获得所需掺杂比，通常以至多10重量%略微过量。

[0107] 干燥沉淀或最终产物可进行约1-约48小时,尤其是5-20小时。合适的干燥设备如喷雾干燥器、全循环(through-circulation)干燥烘箱通常是已知的。

[0108] 可在任何气氛下,优选在惰性气体气氛或氧化气氛如空气下进行煅烧。合适的煅烧温度为400-700℃,优选400-600℃。煅烧时间通常为0.5-4小时。煅烧产物可逐渐或连续地冷却至室温。冷却时间可为1-10小时。

[0109] 通过研磨而后处理产物以形成颜料颗粒,例如通过在球磨、珠磨或砂磨中湿磨,和干燥。任选地,可将最终颜料干磨和/或经受解凝集。

[0110] 瞬时颜料(instant pigment)的粒度可为0.4-3 μm ,优选0.5-2,更优选0.5-1.4 μm 。粒度可根据DIN 13320测量。

[0111] 另一方面,本发明涉及可通过如上文所述的方法获得的颜料。因此,本发明涉及可通过如下的方法获得的式(I)的钒酸铋颜料,所述方法包括如下步骤:

[0112] a) 在Mg、Al和任选地E和/或V(IV)的可溶性盐以及可溶性磷酸盐存在下在0.1-10的pH范围内用酸性铋盐溶液处理碱性钒酸盐溶液以形成沉淀;

[0113] b) 煅烧沉淀;和

[0114] c) 研磨以形成颜料颗粒。

[0115] 通常,本发明颜料,尤其是掺杂有至少Mg、Al和Ca的那些就耐热、光或化学品性而言是足够稳定的。因此,无需使本发明颜料经受另一稳定处理,例如用无机或有机层涂覆。然而,需要的话,可以此方式处理颜料。可通过单一或多阶段沉淀至颜料上而产生各层,例如铝、钛、锆、铈、钙、锆或硅化合物,磷酸锌或其混合物。它们通常占2-40,优选2-20,更优选3-15重量%,基于颜料的总重量。

[0116] 本发明颜料优选不含通常在煅烧之后施加的额外层。

[0117] 本发明颜料可广泛用作着色剂。它们可用于各种高分子量材料,尤其是高分子量有机材料中。所述颜料的优选应用领域为用作着色剂以着色油漆、印刷油墨、液体油墨、塑料、橡胶、纤维和膜。油漆为水基或溶剂基涂料物质以及粉末涂料物质,其中可单独使用或者与增量剂、白色颜料、彩色颜料或黑色颜料组合使用本发明颜料。可用的基料包括所有通常用于涂料领域中的基料。更特别地,可用本发明颜料着色的涂料物质的实例包括:

[0118] -油基涂料物质(基于亚麻籽油或聚氨酯油);

[0119] -纤维素基涂料物质(NC、CAB、CAP);

[0120] -基于氯化橡胶的涂料物质;

[0121] -乙烯基涂料物质(基于PVC、PVDF、VC共聚物、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基酯分散体、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩乙醛、聚乙烯基醚、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物);

[0122] -丙烯酸酯涂料物质;

[0123] -醇酸涂料物质;

[0124] -饱和聚酯涂料物质;

[0125] -不饱和聚酯涂料物质;

[0126] -聚氨酯涂料物质(单包装、双包装);

[0127] -环氧涂料物质;

[0128] -硅酮涂料物质;

[0129] -硅酸盐涂料物质(基于水玻璃、烷基硅酸盐)。

[0130] 这些涂料体系详细描述于D.Stoye,W.Freitag,Paints,Coatings and Solvents,第2版,1998年,Wiley-VCH中。

[0131] 与效应颜料组合也是可能的,且导致特殊效果。效应颜料包括片状金属和/或氧化物效应颜料,其通常是本领域已知的。

[0132] 本发明颜料还可有利地用于着色常规塑料和塑料共混物,或者是单独作为颜料或者与白色、彩色和黑色颜料组合,以及与所有常规添加剂和稳定剂组合。合适的塑料包括未增塑和增塑的PVC、聚烯烃,以及所有工程塑料如ABS、聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚醚醚酮,以及聚氨酯和橡胶体系。所述颜料可借助常规混合、共混、捏合和挤出技术掺入。

[0133] 颜料可以0.01-75重量%,优选0.01-50重量%的量使用,基于待着色材料的总重量。

[0134] 另一方面,本发明涉及如上文任意方面所定义的颜料在将涂料组合物、油漆、印刷油墨、液体油墨、塑料、膜、纤维或陶瓷和玻璃用釉料着色或上色中的用途。涂料组合物可为机动车、装饰或工业涂料组合物或油漆。颜料优选用作机动车、装饰或工业涂料组合物、油漆或涂料用着色剂。

[0135] 另一方面,本发明涉及用如上文任意方面所定义的颜料着色或上色的涂料组合物、油漆、印刷油墨、液体油墨、塑料、膜、纤维或陶瓷和玻璃用釉料。

[0136] 另一方面,本发明涉及一种将涂料组合物、油漆、印刷油墨、液体油墨、塑料、膜、纤维或陶瓷和玻璃用釉料着色或上色的方法,所述方法包括向其中加入如上文任意方面所定义的颜料。

[0137] 黄色颜料的特征在于优异的性能特性,如优异遮盖力、高色度和优异耐候性。因此,它们高度用于代替黄色色谱中不理想的铬酸铅颜料。

[0138] 所述颜料为化学惰性和高度耐候性和耐温性的,从而使得它们同样适于内部和外部应用。所得着色的特征尤其在于高色泽纯度和高着色力。

[0139] 包含Zr或者Zr和Mo组合作为掺杂剂的式(I)颜料的特征在于显著高的着色力和/或遮盖力,尤其是与现有技术的钒酸铈颜料或不含该类元素的钒酸铈颜料相比。

[0140] 包含V(IV)或者V(IV)和Zr组合的式(I)颜料的特征在于显著高的遮盖力,尤其是与现有技术的钒酸铈颜料或不含该类元素的钒酸铈颜料相比。

[0141] 此外,当存在V(IV)时,式(I)钒酸铈的色相可移至红色色空间。该类颜料的特征在于红黄色相和同时高色度,与现有技术的颜色通常太暗和弱的淡红色钒酸铈颜料相比。

[0142] 对上文所提及的颜料所给的定义和优选情形以任意组合适用以及以任意组合适用于本发明的其他方面。

[0143] 现在参照下文实施例更详细地解释本发明。然而,下文实施例仅仅出于示意性的目的提供,本发明的范围不应以任何方式局限于此。除非另有说明,“%”一直是指“重量%”。

实施例

[0144] 比色评价在按如下制备的涂膜上评价。将24.6g各颜料和75.4g羟基官能丙烯酸类树脂的混合物在Skandex机器上在150g玻璃珠(直径3mm)下振动120min,然后遮盖地(hidingly)施加至镀铬铝片上,闪蒸并在80℃下加热2小时。

[0145] 根据DIN EN ISO 11341,耐候性借助在没有周转运行的Xenon测试1200 (来自Atlas)中加速老化114天而在主色中评价。根据DIN EN 20105-A02 (用于评价颜色变化的灰度标度)进行评价。评价标度从0 (差耐候性)至5 (优异耐候性)。

[0146] 为了测定色相 h° 、色度 C^* 和亮度 L^* 的CIELAB值,测量所得涂膜(在主色中)。以在 45° 测量角下获得的数据进行评价。

[0147] 使用上述分光光度计以白色衰减(white reduction)测定着色力,由1份本发明钒酸铋颜料+3份金红石Kronos 2310组成。对于白色衰减,将研磨料与白色搪瓷(TiO_2 20重量%,在丙烯酸类树脂中)以1:5 (颜料/ TiO_2)比例混合,然后与聚异氰酸酯(75%溶液)以1.96:1 (树脂/异氰酸酯)混合,也遮盖地施加至镀铬铝片上,闪蒸并在 $80^{\circ}C$ 下加热2小时。

[0148] 所得值示于表1中。

[0149] 实施例1

[0150] 在搅拌下提供1000g水、297g钒酸钠水溶液(7重量%V)、16g硝酸(65重量%浓度)和7g磷酸(85重量%浓度)的混合物。使所述混合物的温度保持低于 $10^{\circ}C$,通过在搅拌下在10min内加入碳酸钠水溶液(15重量%浓度)使pH保持超过9。在60min内加入350g酸性硝酸铋溶液(23.75重量%Bi)。然后,在1小时内通过加入氢氧化钠溶液(5重量%浓度)和随后硝酸(65重量%)将混合物的pH调节至4.5。

[0151] 在搅拌下在15min内将2g $Ca(OH)_2$ ($\geq 96\%$) 在33g水中的溶液和0.4g MgO (100%) 在24g水中的溶液加入悬浮液中。在90min内使用NaOH(25重量%) 将pH升至超过4,然后使用NaOH(5重量%) 保持超过4.6。然后加入4g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98%) 在33g水中的溶液和7g过硼酸钠(97%) 在29g水中的溶液,同时使用NaOH(5重量%浓度)和 HNO_3 (65重量%) 将pH保持低于5。然后,将所得悬浮液加热至 $95^{\circ}C$ 的温度,同时维持pH 4.7。在约40min之后,悬浮液变深黄色,pH快速升至7.5。将悬浮液在 $95^{\circ}C$ 下搅拌至恒定pH。在冷却至室温之后,将产物滤出,无盐洗涤并在全循环干燥烘箱中在 $110^{\circ}C$ 下干燥。将由此获得的产物湿磨至约 $1\mu m$ 的粒度,过滤,洗涤并干燥,然后在 $550^{\circ}C$ 下热处理产物1小时,在水中湿磨至约 $0.8\mu m$ 的平均粒度,并在 $110^{\circ}C$ 下干燥。

[0152] 实施例2

[0153] 将295g $NaVO_3$ (7重量%V) 悬浮于840g水中,搅拌悬浮液30min,然后在冰冷冷却下加入16g HNO_3 (65重量%) 以得到低于9的pH。在5min内在低于 $8^{\circ}C$ 的温度下加入7g H_3PO_4 (85重量%)。在60min内加入350g酸性硝酸铋溶液(23.75重量%Bi),同时pH降至0.5,在90min内使用150g Na_2CO_3 (15重量%) 将pH调节至大于4以获得米色悬浮液。

[0154] 在15min内将1.8g $Ca(OH)_2$ ($\geq 96\%$) 在24g水中的溶液和0.4g MgO (100%) 在34g水中的溶液加入悬浮液中,得到pH 0.5。在90min内使用170g NaOH(25重量%) 使pH升至超过4,然后使用NaOH(5重量%) 保持超过4.6。

[0155] 然后,加入4g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98%) 在33g水中的溶液和7g过硼酸钠(97%) 在29g水中的溶液。将反应混合物在 $95^{\circ}C$ 下加热80min至恒定pH,然后冷却至室温。将产物过滤,洗涤并湿磨至约 $1.5\mu m$ 的粒度,在 $110^{\circ}C$ 下干燥1小时,然后在 $550^{\circ}C$ 下煅烧。将产物在水中再湿磨至约 $0.7\mu m$ 的最终粒度。

[0156] 实施例3

[0157] 在搅拌和冷却下提供1000g水、295g钒酸钠水溶液(7重量%V)、16g硝酸(65重量%

浓度)和4g磷酸(85重量%浓度)的混合物。使所述混合物的温度保持低于10℃,通过在搅拌下在10min内加入碳酸钠水溶液(15重量%)使pH保持8.7。在60min内加入352g酸性硝酸铋溶液(23.75重量%Bi)。然后,在1小时内借助氢氧化钠水溶液(5重量%)和硝酸(65重量%)将混合物的pH调节至4.5。加入0.8g氢氧化钙($\geq 96\%$)和0.2g氢氧化镁(作为水溶液),其中pH降至0.3。通过加入170g NaOH(25重量%)实现pH>4。在几乎恒定的pH下,加入2g硝酸铝(在水中)和1.7g过硼酸钠(97%)(在水中),同时使用NaOH(5重量%)维持pH低于5。

[0158] 然后,将所得悬浮液加热至95℃,同时维持pH 4.7。在约60min之后,悬浮液变深黄色,pH快速升至7。将悬浮液在95℃下搅拌至恒定pH并保持80min,然后冷却至室温。将产物以与实施例1相同的方式处理。

[0159] 实施例4

[0160] 在搅拌和冷却(8℃)下提供1000g水和297g NaVO_3 (7重量%V)的混合物。在5min内加入21g HNO_3 (65重量%)和7g H_3PO_4 (85重量%浓度)。在60min内向混合物中加入351g酸性硝酸铋溶液(23.75重量%Bi),其中pH降至0.5,获得米色悬浮液。

[0161] 然后,在15min内加入1.54g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\geq 96\%$) 在24g水中的溶液和0.4g MgO (100%) 在34g水中的溶液。在1.5小时内使用170g NaOH水溶液(25重量%)将pH升至超过4.5,然后使用NaOH(5重量%)维持在4.6。

[0162] 在5min内加入4g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%) 在33g水中的溶液和3g过硼酸钠(97%) 在29g水中的溶液。将混合物在95℃下加热80min,同时维持恒定pH,然后冷却至室温。将产物以与实施例1相同的方式处理。

[0163] 实施例5

[0164] 在搅拌下提供840g水、297g钒酸钠水溶液(7重量%V)、16g HNO_3 (65重量%) 和5g H_3PO_4 (85重量%)的混合物。将混合物冷却至8℃,在约5min之后pH降至6.8。

[0165] 在60min内将352g酸性硝酸铋溶液(23.75重量%Bi)加入混合物中,pH降至0.3,得到米色悬浮液。在15min内加入0.4g MgO (100%) 在34g水中的溶液。在1.5小时内使用170g NaOH水溶液(25重量%)将pH调节至超过4,然后使用NaOH(5重量%)维持在4.6。

[0166] 然后,在5min内加入4g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%) 在33g水中的溶液和3g过硼酸钠(97%) 在29g水中的溶液。将混合物在95℃下加热83min,同时维持恒定pH,然后冷却至室温。使用NaOH(5重量%)调节任意pH变化。将黄色产物过滤,洗涤,干燥并将所得滤饼以两种不同方式加工。

[0167] (a) 将一部分滤饼在水中湿磨至约1.24 μm 的粒度,在115℃下干燥,然后在550℃下煅烧1小时,再湿磨至约0.9 μm 的粒度。

[0168] (b) 将第二部分直接在550℃下煅烧1小时,然后在水中湿磨至约0.8 μm 的粒度,然后在全空气循环烘箱中在110℃下干燥。

[0169] 实施例6

[0170] 在搅拌下将264g NaVO_3 (7重量%V) 在1000g H_2O 中的悬浮液冷却至8℃。在10min内在搅拌下加入135g含氧硝酸锆五水合物($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (27.2重量%Zr)的溶液,导致橙色悬浮液。在5min内加入16g HNO_3 (65重量%) 和7g H_3PO_4 (85重量%),将所得混合物搅拌30min。在搅拌下在60min内加入176g酸性硝酸铋溶液(23.75重量%Bi)和478g碳酸铈水溶液($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (10重量%Ce),pH降至0.5,在约30min之后形成黄色悬浮液。

[0171] 然后,在15min内加入1.5g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\geq 96\%$) 在24g水中的溶液和0.4g MgO (100%) 在34g水中的溶液。在90分钟内使用170g NaOH 水溶液 (25重量%) 将pH调节至4.7,然后使用 NaOH (5重量%) 维持在超过4.6。在10min内加入4g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%) 在30g水中的溶液和3g过硼酸钠 (97%) 在29g水中的溶液。然后,将混合物在90℃下加热80min,同时维持恒定pH,然后冷却至室温。将黄色颜料以与实施例1相同的方式处理。

[0172] 在2374小时加速老化之后,颜料显示出2.1的 ΔE 。

[0173] 实施例7

[0174] 将264g NaVO_3 (7重量%V) 在1000g水中的悬浮液冷却至8℃。在10min内在搅拌下加入135g含氧硝酸锆五水合物 (27.2重量%Zr) 的溶液。在5min搅拌之后加入16g HNO_3 (65重量%) 和7g H_3PO_4 (85重量%), pH降至6.5。在搅拌下在60min内加入316g酸性硝酸铋溶液 (23.75重量%Bi) 和102g含氧硫酸钒 (IV) 五水合物水溶液 ($\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (10重量%V), pH降至0.3,在约30min之后形成黄色悬浮液。

[0175] 然后,在15min内加入0.8g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\geq 96\%$) 在24g水中的溶液和0.2g MgO (100%) 在34g水中的溶液。在90分钟内使用185g NaOH 水溶液 (25重量%) 将pH调节至4.8,然后使用 NaOH (5重量%) 维持在超过4.6。在10min内加入2g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%) 在33g水中的溶液和1.6g过硼酸钠 (97%) 在29g水中的溶液。将混合物在95℃下加热80min,同时维持恒定pH。使用 NaOH (5重量%) 调节任意pH变化。

[0176] 将一部分滤饼(a) 在550℃下煅烧1小时,然后在水中湿磨至约0.9 μm 的粒度。将第二部分(b) 在水中湿磨至约1 μm 的粒度,然后干燥,然后在550℃下煅烧1小时,在水中湿磨至约0.9 μm 的粒度,在110℃下干燥。实施例8

[0177] 将880g水和294g NaVO_3 水溶液 (6.95重量%V) 的悬浮液搅拌30min。在搅拌下在10min内加入135g含氧硝酸锆五水合物 (27.2重量%Zr) 的水溶液,其中在pH 9.4下形成橙色悬浮液。在冰冷却下冷却混合物,加入16g HNO_3 (65重量%), 然后在5min之后在约6.9的pH下加入7g H_3PO_4 (85重量%)。在20min内使用7g Na_2CO_3 水溶液 (15重量%) 和101g HNO_3 (65重量%) 以稳定pH为7。在搅拌下在60min内加入316g酸性硝酸铋溶液 (23.75重量%Bi) 和78g钼酸钠水溶液 ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (10重量%Mo), pH降至0.5,在30min之后形成黄色悬浮液。

[0178] 在15min内加入0.8g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\geq 96\%$) 在24g水中的溶液和0.2g MgO (100%) 在34g水中的溶液。在90min内使用195g NaOH 水溶液 (25重量%) 将pH调节至超过4,然后使用 NaOH (5重量%) 维持在超过4.5。

[0179] 加入2g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%) 在33g水中的溶液和1.6g过硼酸钠 (97%) 在29g水中的溶液, pH升至4.6。将混合物在95℃下加热80min,同时使用 NaOH (5重量%) 维持恒定pH,然后冷却至室温。将所得黄色悬浮液过滤,将固体洗涤,在水中湿磨至约1 μm 的粒度,在110℃下干燥。

[0180] 将一部分产物在500℃下煅烧(a), 将第二部分在550℃下煅烧(b)。然后,将各样品湿磨至约0.7 μm 的粒度,在全空气循环烘箱中在110℃下干燥1小时。

[0181] 实施例9

[0182] 将880g H_2O 和296g NaVO_3 水溶液 (6.95重量%V) 的悬浮液搅拌30min。在冰冷却下加入16g HNO_3 (65重量%), 得到8.9的pH。在5min内在低于8℃的温度下加入14g H_3PO_4 (85重量%)。在60min内将352g酸性硝酸铋溶液 (23.75重量%Bi) 加入混合物中, pH降至0.5, 其使

用210g Na_2CO_3 (15重量%) 在90min内升至4.6。在15min内加入3.1g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\geq 96\%$) 在24g水中的溶液和0.8g MgO (100%) 在34g水中的溶液,得到0.5的pH。在90min内使用170g NaOH (25重量%) 将pH升至4.7,然后使用 NaOH (5重量%) 维持在超过4.6。

[0183] 加入8g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%) 在33g水中的溶液和7g过硼酸钠 (97%) 在29g水中的溶液,pH降至3.9。将混合物在95℃下加热80min,同时维持恒定pH,然后冷却至室温。将产物以与实施例1相同的方式处理。

[0184] 实施例10

[0185] 将297g NaVO_3 水溶液 (7重量%V) 在880g水中的悬浮液搅拌30min。在冰冷却下加入21g HNO_3 (65重量%)。在5min内在低于8℃的温度下加入7g H_3PO_4 (85重量%)。在60min内向混合物中加入351g酸性硝酸铋溶液 (23.75重量%Bi), pH降至0.3,其使用150g Na_2CO_3 (15重量%) 在90min内升至4.6。

[0186] 在15min内加入1.5g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\geq 96\%$) 在24g水中的溶液和0.8g MgO (100%) 在34g水中的溶液,得到0.5的pH。在90min内使用180g NaOH (25重量%) 将pH升至4.6,然后使用 NaOH (5重量%) 维持在超过4.6。

[0187] 加入4g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%) 在33g水中的溶液和3.2g过硼酸钠 (97%) 在29g水中的溶液,pH降至3.9,其使用 NaOH (5重量%) 升至4.7。将混合物在95℃下加热80min,同时维持恒定pH,然后冷却至室温。将所得黄色悬浮液过滤,洗涤,在水中湿磨至约1.5 μm 的粒度。然后,将颜料在110℃下干燥1小时,然后在550℃下煅烧1小时,然后在水中湿磨至约0.7 μm 的最终粒度。

[0188] 实施例11

[0189] 在搅拌下将1000g水和264g NaVO_3 水溶液 (7重量%V) 的混合物冷却至8℃。在10min内在搅拌下加入135g含氧硝酸锆五水合物 (27.2重量%Zr) 的水溶液,在pH 9.4下导致橙色悬浮液。在10min内加入16g HNO_3 (65重量%) 和7g H_3PO_4 (85重量%),其中在约5min之后pH降至6.8。在搅拌下在60min内加入316g酸性硝酸铋溶液 (23.75重量%Bi) 和78g钼酸钠水溶液 (10重量%Mo), pH降至0.5,在约30min之后形成黄色悬浮液。

[0190] 在15min内加入0.8g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\geq 96\%$) 在24g水中的溶液和0.2g MgO (100%) 在34g水中的溶液,在90min内使用165g NaOH 水溶液 (25重量%) 将pH调节至超过4.5,然后使用 NaOH (5重量%) 维持在超过4.6。

[0191] 加入1.9g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%) 在33g水中的溶液和1.6g过硼酸钠 (97%) 在29g水中的溶液。将混合物在95℃下加热80min,同时维持恒定pH(约4.7),然后冷却至室温。将黄色产物过滤,洗涤,在全空气循环中在110℃下干燥1小时,然后在550℃下煅烧1小时,然后在水中湿磨至约0.9 μm 的最终粒度。

[0192] 实施例12

[0193] 在搅拌下将1000g水和297g NaVO_3 水溶液 (7重量%V) 的悬浮液冷却至8℃。在5min内加入16g HNO_3 (65重量%) 和7g H_3PO_4 (85重量%)。在60min内加入352g酸性硝酸铋溶液 (23.75重量%Bi), pH降至0.3,其使用150g Na_2CO_3 (15重量%) 在90min内调节至4.5。在15min内加入1.5g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\geq 96\%$) 在24g水中的溶液和0.4g MgO (100%) 在34g水中的溶液,得到0.5的pH。在90min内使用170g NaOH (25重量%) 将pH调节至4.5,然后使用 NaOH (5重量%) 维持在超过4.5。

[0194] 然后,加入4g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%) 在33g水中的溶液和7g过硼酸钠(97%) 在29g水中的溶液,pH降至3.9。将混合物在95℃下加热80min,同时维持恒定pH,然后冷却至室温。将黄色产物过滤,洗涤,在水中湿磨至约1.5 μm 的粒度,在全循环干燥烘箱中在110℃下干燥1小时,然后在550℃下煅烧1小时,并湿磨至约0.7 μm 的最终粒度。在4000小时加速老化之后,颜料显示出1.8的 ΔE 。

[0195] 实施例13

[0196] 在搅拌和8℃下将840g水和296g NaVO_3 水溶液(6.95重量%V)的悬浮液搅拌30min。在5min内加入16g HNO_3 (65重量%),然后7g H_3PO_4 (85重量%)。在60min内向混合物中加入352g酸性硝酸铋溶液(23.75重量%Bi),pH降至0.3。在15min内加入1.2g MgO (100%) 在34g水中的溶液。使用189g NaOH (25重量%) 在2小时内将pH调节至4.5,然后使用 NaOH (5重量%) 维持在超过4.7。

[0197] 在10min内加入4g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%) 在33g水中的溶液和3g过硼酸钠(97%) 在29g水中的溶液。然后,将混合物在90℃下加热80min,同时维持恒定pH,然后冷却至室温。将黄色产物过滤,洗涤,在110℃下干燥。将滤饼以两种方式加工:

[0198] 一部分(a)在550℃下煅烧,然后在水中湿磨至约0.9 μm 的粒度。第二部分(b)首先在水中湿磨至约1.6 μm 的粒度,过滤,在110℃下干燥1小时,然后在550℃下煅烧,然后在水中湿磨至约0.7 μm 的粒度。

[0199] 实施例14

[0200] 在搅拌和8℃下搅拌1000g水和302g NaVO_3 水溶液(7重量%V)的悬浮液。在5min内加入16g HNO_3 (65重量%) 和7g H_3PO_4 (85重量%)。

[0201] 在60min内向混合物中加入352g酸性硝酸铋溶液(23.75重量%Bi),pH降至0.4,其使用150g Na_2CO_3 (15重量%) 在90min内调节至4.5。在15min内加入1.5g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\geq 96\%$) 在24g水中的溶液和0.4g MgO (100%) 在34g水中的溶液,得到0.5的pH。在90min内使用185g NaOH (25重量%) 将pH调节至4.5,然后使用 NaOH (5重量%) 维持在超过4.6。

[0202] 在10min内加入4g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%) 在33g水中的溶液和3g过硼酸钠(97%) 在29g水中的溶液。然后,将混合物在90℃下加热80min,同时维持恒定pH,然后冷却至室温。将黄色产物过滤,洗涤,在110℃下干燥。将滤饼以两种方式加工:

[0203] 一部分(a)在500℃下煅烧,然后在水中湿磨至约0.9 μm 的粒度。第二部分(b)首先在水中湿磨至约1.2 μm 的粒度,在110℃下干燥1小时,然后在550℃下煅烧,然后在水中湿磨至约0.7 μm 的最终粒度。

[0204] 在2374小时加速老化之后,两种颜料显示出1.9的 ΔE 。

[0205] 实施例15

[0206] 在搅拌下将1000g水和296g NaVO_3 水溶液(7重量%V)的混合物冷却至8℃。在10min内加入21g HNO_3 (65重量%) 和7g H_3PO_4 (85重量%),其中在约5min之后pH降至6.5。在10min内在搅拌下加入27g含氧硝酸锆五水合物(27.2重量%Zr)的水溶液,在pH 6.9下导致橙色悬浮液。在搅拌下在60min内加入281g酸性硝酸铋溶液(23.75重量%Bi),pH降至0.4,在约30min之后形成黄色悬浮液。

[0207] 在15min内加入0.4g MgO (100%) 在34g水中的溶液,使用144g含水 NaOH (25重量%) 在90min内将pH调节至超过4.5,使用 NaOH (5重量%) 维持在超过4.6。

[0208] 加入3.8g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%) 在33g水中的溶液和3.2g过硼酸钠 (97%) 在29g水中的溶液。将混合物在95℃下加热80min,同时维持恒定pH,然后冷却至室温。将黄色产物过滤,洗涤,在全空气循环中在110℃下干燥1小时,然后在550℃下煅烧,然后在水中湿磨至约0.9 μm 的粒度。

[0209] 表1

[0210]

Ex	h	C*	L*	着色力*	老化测试
1	91.42	106.4	89.51		4-5
2	91.19	105.12	89.33		4-5
3	92.67	105.02	90.61		4-5
4	91.61	105.98	89.74	121.7	4-5
5a	92.57	105.24	87.75		4-5
5b	92.66	105.07	86.67		4-5
6	92.68	104.87	90.08	125.2	4-5
7a	88.06	102.3	83.66		3-4
7b	88.42	101.6	83.74		3-4
8a	92.18	104.2	90.03		4-5
8b	91.75	104.6	89.23		4-5
9	91.3	106.51	88.88		4-5
10	92.16	105.77	88.35		4-5
11	91.96	103.3	87.44	124.7	3-4
12	91.71	104.98	88.55		5
13a	92.74	105.04	88.17		4-5
13b	92.68	105.14	87.84		4-5
14a	92.20	105.62	88.12		5
14b	92.52	105.28	88.03		5
15	91.96	104.3	90.44	126.7	4-5

[0211] *所测着色力涉及参照Sicopal L1100 (=100)。