

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 495**

51 Int. Cl.:

C01G 31/00 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2014 PCT/IB2014/063299**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015 WO15011639**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2014 E 14829545 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 3024896**

54 Título: **Pigmentos de vanadato de bismuto**

30 Prioridad:

25.07.2013 EP 13177986

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.06.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**MUTAMBI, EMILY MBAYISI;
WOSYLUS, ARON;
KUJAT, CHRISTOF;
DÖRING, GEORG JOSEF y
RAFF, PHILIPP**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 671 495 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Pigmentos de vanadato de bismuto

5 La presente invención se refiere a un pigmento de vanadato de bismuto dopado con una combinación de fósforo, magnesio y aluminio y opcionalmente uno o más elementos adicionales, a un proceso para fabricarlo y a su uso como colorante en diversas aplicaciones, especialmente en la coloración de material orgánico de alto peso molecular, por ejemplo, composiciones de revestimiento, pinturas, tintas de impresión, tintas líquidas, plásticos, películas, fibras, esmaltes para cerámica y vidrio.

10 Los pigmentos de cromato de plomo se usan a menudo cuando se desean coloraciones amarillas con propiedades de un buen rendimiento. Sin embargo, el uso de pigmentos que contienen cromato y pigmentos que contienen plomo está disminuyendo debido a las restricciones y requisitos ambientales.

Los pigmentos de vanadato de bismuto son bien conocidos como pigmentos amarillos adecuados. Además de los pigmentos de BiVO_4 puros, hay una serie de pigmentos de BiVO_4 en los que algunos de los átomos de metal y/o oxígeno son reemplazados por otros metales y/o no metales. En particular, son muy valorados por su baja toxicidad y sus buenas propiedades de color en diferentes aplicaciones como revestimientos, tintas de impresión y plásticos.

15 Con el fin de mejorar sus características de rendimiento, especialmente su estabilidad térmica, resistencia a la intemperie y resistencia a los productos químicos, los pigmentos de vanadato de bismuto frecuentemente se proporcionan con revestimientos estabilizadores de, por ejemplo, fosfatos metálicos, fluoruros metálicos y/o óxidos metálicos incluyendo silicatos. Habitualmente, dichos revestimientos son no porosos y continuos y se producen precipitando fosfatos, óxidos o hidróxidos y fluoruros preferiblemente a partir de soluciones acuosas de sales solubles de los metales correspondientes. Los pigmentos de vanadato de bismuto que comprenden al menos un revestimiento que contiene fluoruro de calcio, oxifluoruro de bismuto o fluoruro de lantánido u oxifluoruro son conocidos del documento EP-A-0984044. Se describe que los pigmentos revestidos alcanzan un mejor cromatismo C^* que los pigmentos sin revestimiento (de acuerdo con el sistema L^*C^*h de la Comisión Internationale de l'Eclairage). El documento US-A-5.958.126 describe un efecto estabilizante proporcionado por un revestimiento combinado de hidróxido de aluminio, hidróxido de calcio y fosfato de zinc sobre un pigmento de vanadato de bismuto. De acuerdo con el documento US-A-5.858.080 C.I. Pigment Yellow 184, cuya superficie de partícula está revestida con un alcohol polivinílico, muestra mejores valores de intensidad de color, cromatismo y brillo en comparación con un pigmento no revestido.

30 El documento US-A-5.753.028 describe pigmentos de vanadato de bismuto que contienen Fe de tono amarillo rojizo, cuyo espacio de color, sin embargo, está limitado a valores de luminosidad L^* inferiores a 78, a ángulos de color (matiz) de 78-85 y a los valores de cromatismo C^* de 85-93. Dicho pigmento muestra un magnetismo no deseado. Se describe una etapa de estabilización después de formar el pigmento aplicando soluciones salinas de nitrato de calcio y aluminio y ácido fosfórico.

35 El documento US-A-5.536.309 describe un pigmento de vanadato de bismuto dopado con diversas combinaciones de elementos. Por ejemplo, se describe un pigmento dopado con P, Ca y Zn o P, Si y Zn. Estos pigmentos se preparan añadiendo los materiales dopantes durante el proceso de preparación, opcionalmente se puede añadir hexafluorosilicato de zinc a la mezcla de reacción por etapas. Se mencionan valores de cromatismo por debajo de 100.

40 El documento US-A-5.123.965 describe un proceso para estabilizar pigmentos de vanadato de bismuto contra el ataque de ácido clorhídrico tratando un pigmento de vanadato de bismuto puro o un pigmento de $(\text{Bi,Ca})(\text{V,Mo})\text{O}_4$ con el 2-20 % en peso de ortofosfato de un metal seleccionado entre Ca, Mg, Al, Zr o Ti, o una mezcla de los mismos o con ortofosfato de zinc.

45 El documento US-A-5.186.748 describe un proceso para la preparación de $(\text{Bi,A})(\text{V,Mo})\text{O}_4$, en el que A puede ser Ca, Mg, Sr y/o Zn, usando un fluoruro durante la etapa de mezcla de la solución precursora y/o la etapa posterior al tratamiento de convertir la forma amorfa en la forma cristalina. Sin embargo, el molibdeno tiene un efecto adverso sobre la estabilidad con respecto al fotocromismo.

Por lo tanto, existe una necesidad de pigmentos de vanadato de bismuto que tengan propiedades cromáticas y de rendimiento mejoradas, como un alto poder de cobertura, un alto cromatismo y/o una excelente resistencia a la intemperie, especialmente un alto cromatismo.

50 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un pigmento de vanadato de bismuto que presente los colores deseados, especialmente un alto cromatismo, alta resistencia del color y/o un alto de cobertura combinado con excelentes propiedades de rendimiento como resistencia a la intemperie en diversas aplicaciones.

Se ha encontrado un pigmento de vanadato de bismuto que exhibe las características de rendimiento deseadas de buena resistencia a la intemperie y propiedades de color. El pigmento solo comprende elementos libres de preocupación toxicológica.

- 5 Por consiguiente, en un primer aspecto, la invención se refiere a un pigmento de vanadato de bismuto que está dopado con una combinación de Mg, Al y P y opcionalmente un elemento E, en el que las relaciones molares de Bi, V, Mg, Al, P y E corresponden a una fórmula



en la que E se selecciona del grupo que consiste en Ca, Sr, Ba, Zr, Mo, Ce y una combinación de los mismos;

$$0,001 \leq a \leq 0,2;$$

10 $0,001 \leq b \leq 0,2;$

$$0 \leq c \leq 1,7;$$

$$0,5 \leq d \leq 2,3;$$

$$0,001 \leq e \leq 0,5; \text{ y}$$

f representa el número de átomos de oxígeno para satisfacer los requisitos de valencia de los cationes.

- 15 En un aspecto adicional, la invención se refiere a un proceso para fabricar un pigmento de vanadato de bismuto de fórmula (I) como se define en este documento anteriormente, proceso que comprende las etapas de

a) tratar una solución de vanadato alcalino con una solución ácida de sal de bismuto en presencia de sales solubles de magnesio y aluminio y fosfatos solubles en un intervalo de pH de 0,1 a 10 para formar un precipitado;

b) calcinar el precipitado; y

- 20 c) triturar el producto calcinado para formar partículas de pigmento.

Además, la invención se refiere al uso del pigmento como se define anteriormente en este documento para colorear una composición de revestimiento, una pintura, una tinta de impresión, una tinta líquida, plásticos, una película, una fibra o un esmalte para vidrio cerámico.

- 25 Además, se proporciona una composición de revestimiento, una pintura, una tinta de impresión, una tinta líquida, plásticos, una película, una fibra o un esmalte para vidrio o cerámica, que está coloreado con un pigmento como se define en este documento anteriormente.

Además, se proporciona un proceso para colorear composiciones de revestimiento, una pintura, una tinta de impresión, una tinta líquida, plásticos, una película, una fibra o un esmalte para vidrio y cerámica, proceso que comprende la adición de un pigmento como se ha definido anteriormente.

- 30 El término C* (cromatismo) utilizado en este documento significa el cromatismo en el espacio de color L*C*h (también denominado CIELAB) especificado por la Commission Internationale de l'Eclairage, en la que L* es la claridad y h es el ángulo de matiz. El valor L* normalmente se mide con un ángulo de observación de 45°.

Una combinación de Ca, Sr, Ba, Zr, Mo y Ce significa cualquier combinación posible de dos o más metales, preferiblemente dos, tres o cuatro metales.

- 35 Preferiblemente, la variable a es $0,001 \leq a \leq 0,15$, y más preferiblemente $0,005 \leq a \leq 0,12$.

Preferiblemente, la variable b es $0,001 \leq b \leq 0,15$, y más preferiblemente $0,005 \leq b \leq 0,12$.

Preferiblemente, la variable c es $0,001 \leq c \leq 1,7$, más preferiblemente $0,001 \leq c \leq 1,5$, y lo más preferiblemente $0,01 \leq c \leq 1,5$.

Preferiblemente, la variable d es $0,8 \leq d \leq 2,3$, y más preferiblemente $0,85 \leq d \leq 2,2$.

ES 2 671 495 T3

Preferiblemente, la variable e es $0,001 \leq e \leq 0,4$, y más preferiblemente $0,01 \leq e \leq 0,4$.

En un aspecto preferido, el pigmento es de fórmula (I), en la que

$0,001 \leq a \leq 0,15$; $0,001 \leq b \leq 0,15$; $0 \leq c \leq 1,5$; $0,8 \leq d \leq 2,3$; y $0,01 \leq e \leq 0,4$.

- 5 Opcionalmente, pueden estar presentes dopantes adicionales que preferiblemente son al menos uno de Ca, Zr, Mo o Ce o cualquier combinación de dos, tres o cuatro metales, por ejemplo Ca; Ce; Zr; Ca y Zr; Zr y Ce; Ca y Ce; Ca, Zr y Ce; Zr y Mo; o Ca, Zr y Mo.

En consecuencia, es más preferido un pigmento de fórmula (I), en la que E se selecciona del grupo que consiste en Ca, Zr, Mo, Ce y una combinación de los mismos; y $0,001 \leq c \leq 1,7$; preferiblemente $0,001 \leq c \leq 1,5$, más preferiblemente $0,01 \leq c \leq 1,5$.

- 10 Cuando E se selecciona del grupo que consiste en Ca, Zr, Mo y una combinación de los mismos, las variables c y d preferiblemente son las siguientes:

$0,001 \leq c \leq 0,5$ y $0,8 \leq d \leq 1,5$; más preferiblemente $0,01 \leq c \leq 0,5$ y $0,8 \leq d \leq 1,5$.

Otro pigmento preferido de fórmula (I) es un pigmento, en la que E se selecciona entre las siguientes combinaciones: Ca y Zr; Zr y Ce; Ca y Ce; Ca, Zr y Ce; Zr y Mo; o Ca, Zr y Mo;

- 15 $0,001 \leq a \leq 0,15$; $0,001 \leq b \leq 0,15$; $0,001 \leq c \leq 1,5$; $0,8 \leq d \leq 2,3$; y $0,01 \leq e \leq 0,4$; preferiblemente $0,01 \leq c \leq 1,5$.

Ventajosamente, el pigmento es un pigmento de fórmula (I), en la que E es Ca y/o Zr, y $0,001 \leq c \leq 0,5$, preferiblemente $0,01 \leq c \leq 0,5$, más preferiblemente $0,01 \leq c \leq 0,4$.

Por lo tanto, un pigmento preferido es un pigmento de fórmula (I), en la que E es Ca;

$0,001 \leq a \leq 0,15$; $0,001 \leq b \leq 0,15$; $0,001 \leq c \leq 0,5$; $0,8 \leq d \leq 1,5$; y $0,01 \leq e \leq 0,4$; preferiblemente $0,01 \leq c \leq 0,4$.

- 20 Otro pigmento preferido es un pigmento de fórmula (I), en la que E es Zr; $0,001 \leq a \leq 0,15$; $0,001 \leq b \leq 0,15$; $0,001 \leq c \leq 0,5$; $0,8 \leq d \leq 1,5$; y $0,01 \leq e \leq 0,4$; preferiblemente $0,01 \leq c \leq 0,5$, más preferiblemente $0,01 \leq c \leq 0,4$.

Otro pigmento preferido es un pigmento de fórmula (I), en la que E es Ca y Zr; $0,001 \leq a \leq 0,15$; $0,001 \leq b \leq 0,15$; $0,01 \leq c \leq 0,5$; $0,8 \leq d \leq 1,5$; y $0,01 \leq e \leq 0,4$.

- 25 Otro pigmento preferido es un pigmento de fórmula (I), en la que E es Zr y Mo; $0,001 \leq a \leq 0,15$; $0,001 \leq b \leq 0,15$; $0,01 \leq c \leq 0,5$; $0,8 \leq d \leq 1,5$; y $0,01 \leq e \leq 0,4$.

Otro pigmento preferido es un pigmento de fórmula (I), en la que E es Ce, o una combinación de Zr y Ce, o una combinación de Ca y Ce;

$0,001 \leq a \leq 0,15$; $0,001 \leq b \leq 0,15$; $0,01 \leq c \leq 1,5$; $0,8 \leq d \leq 2,3$; y $0,01 \leq e \leq 0,4$.

- 30 Cuando E es Ce, se prefiere un pigmento de fórmula (I), en la que $0,01 \leq c \leq 1,3$; preferiblemente $0,1 \leq c \leq 1,2$; más preferiblemente $0,5 \leq c \leq 1,2$.

Otro pigmento preferido es un pigmento de fórmula (I), en la que E es una combinación de Ca, Zr y Ce;

$0,001 \leq a \leq 0,15$; $0,001 \leq b \leq 0,15$; $0,01 \leq c \leq 1,5$; $0,8 \leq d \leq 2,3$; y $0,01 \leq e \leq 0,4$.

Otro pigmento preferido es un pigmento de fórmula (I), en la que E es una combinación de Ca, Zr y Mo;

$0,001 \leq a \leq 0,15$; $0,001 \leq b \leq 0,15$; $0,01 \leq c \leq 0,5$; $0,8 \leq d \leq 1,5$; y $0,01 \leq e \leq 0,4$.

- 35 Otro pigmento preferido es un pigmento de fórmula (I), en la que $c = 0$; $0,001 \leq a \leq 0,15$; $0,001 \leq b \leq 0,15$; $0,8 \leq d \leq 1,5$; y $0,01 \leq e \leq 0,4$.

Las variables a, b, c, d y e corresponden a las relaciones molares de los elementos comprendidos en el pigmento de fórmula (I) de la invención.

- 40 Como se ha descrito anteriormente, la variable f representa el número de átomos de oxígeno para satisfacer los requisitos de valencia de los cationes. La relación molar de bismuto a oxígeno puede ser de 1:3 a 1:4,5, preferiblemente de 1:3,2 a 1:4,3.

Dentro de las realizaciones que comprenden una combinación de elementos E, los elementos se pueden usar en cualquier relación entre sí.

Cuando E es una combinación de Ca y Zr, la relación molar de Ca a Zr es preferiblemente de 0,01:0,09 a 0,4:0,6, más preferiblemente de 0,1:0,9 a 0,4:0,6.

Cuando E es una combinación de Mo y Zr, la relación molar de Mo a Zr es preferiblemente de 0,01:0,09 a 0,5:0,5, más preferiblemente de 0,1:0,9 a 0,5:0,5.

- 5 Cuando E es una combinación de Ce y Zr, la relación molar de Ce a Zr es preferiblemente de 0,5:0,5 a 0,99:0,01, más preferiblemente de 0,7:0,2 a 0,95:0,05.

Cuando E es una combinación de Ce y Ca, la relación molar de Ce a Ca es preferiblemente de 0,7:0,3 a 0,99:0,01, más preferiblemente de 0,8:0,2 a 0,95:0,05.

- 10 Cuando E es una combinación de Ca, Zr y Ce, la relación molar de Ca a Zr a Ce es preferiblemente de 0,05:0,05:0,9 a 0,1:0,3:0,6, más preferiblemente de 0,05:0,1:0,85 a 0,09:0,1:0,81.

Cuando E es una combinación de Ca, Zr y Mo, la relación molar de Ca a Zr a Mo es preferiblemente de 0,05:0,7:0,25 a 0,2:0,35:0,45, más preferiblemente de 0,05:0,65:0,3 a 0,15:0,35:0,5.

Dentro del pigmento de fórmula (I) los dopantes pueden reemplazar sitios de bismuto y/o vanadio.

- 15 El bismuto generalmente está presente como Bi (III). El vanadio generalmente está presente como V (V). La invención también proporciona un pigmento donde el vanadio está presente como V (V) y V (IV). El V (IV) se puede introducir en el pigmento de la invención añadiendo una sal de V (IV) adecuada. Por ejemplo, se puede usar oxisulfato de vanadio (IV) en el proceso para la preparación de los pigmentos de la invención.

La cantidad molar de V (IV) puede ser de hasta el 0,3 % en moles, basado en 1 mol de vanadio.

- 20 Por consiguiente, en un aspecto preferido, la invención se refiere a un pigmento de fórmula (I), en la que el vanadio está presente como V (V) y V (IV). La relación molar de V (V):V (IV) puede ser de 1:0,01 a 1:0,3, preferiblemente de 1:0,05 a 1:0,25.

El V (IV) puede estar presente en cualquier pigmento de fórmula (I), preferiblemente en combinación con Zr o en combinación con Ca y Zr o en combinación con Zr y Mo o en combinación con Zr, Mo y Ca. También se prefiere que el V (IV) esté presente en un pigmento de fórmula (I), en la que c es 0.

- 25 La composición de las partículas de pigmento puede diferir entre el interior y el exterior. Por lo tanto, la fórmula (I) debe considerarse como la composición promedio del pigmento en su conjunto.

Los pigmentos de fórmula (I) que comprenden Zr o una combinación de Zr y Mo se distinguen por una resistencia del color y/o poder de cobertura significativamente alto, especialmente en comparación con pigmentos de vanadato de bismuto de la técnica anterior o pigmentos de vanadato de bismuto sin dichos elementos.

- 30 En consecuencia, la invención se refiere al uso de Zr, o Zr y Mo como dopante(s) en pigmentos de vanadato de bismuto para mejorar la resistencia del color y/o poder de cobertura. Los pigmentos de vanadato de bismuto pueden ser vanadato de bismuto puro o pigmentos de vanadato de bismuto dopados con elementos distintos de Zr y Mo.

- 35 Los pigmentos de fórmula (I) que comprenden V (IV) o una combinación de V (IV) y Zr se distinguen por un poder de cobertura significativamente alto, especialmente en comparación con pigmentos de vanadato de bismuto de la técnica anterior o pigmentos de vanadato de bismuto sin dichos elementos.

En consecuencia, la invención se refiere al uso de V (IV), o V (IV) y Zr como dopante(s) en pigmentos de vanadato de bismuto para mejorar el poder de cobertura. Los pigmentos de vanadato de bismuto pueden ser vanadato de bismuto puro o pigmentos de vanadato de bismuto dopados con elementos distintos de V (IV) y Zr.

- 40 Los pigmentos de la invención se preparan ventajosamente mediante un proceso que comprende un proceso de precipitación químico en mojado, en el que se forma un precipitado mezclando soluciones de precursor apropiadas a un pH adecuado en presencia de los dopantes deseados, y una etapa de calcinación del precipitado formado.

En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para fabricar un pigmento de vanadato de bismuto de fórmula (I) como se define en cualquier aspecto del presente documento anteriormente, proceso que comprende las etapas de

- 45 a) tratar una solución de vanadato alcalino con una solución ácida de sal de bismuto en presencia de sales

solubles de magnesio y aluminio y fosfatos solubles en un intervalo de pH de 0,1 a 10 para formar un precipitado;

b) calcinar el precipitado; y

c) triturar el producto calcinado para formar partículas de pigmento.

5 Opcionalmente, pueden añadirse sales solubles de dopantes adicionales en la etapa a), preferiblemente como soluciones acuosas. La secuencia en la que las sales se mezclan entre sí generalmente no tiene importancia. La agitación generalmente se lleva a cabo durante la etapa a).

Por lo tanto, la invención se refiere a un proceso de fabricación de un pigmento de vanadato de bismuto de fórmula (I) como se define en cualquier aspecto del presente documento anteriormente, proceso que comprende las etapas de

10 a) tratar una solución alcalina de vanadato con una solución ácida de sal de bismuto en presencia de sales solubles de Mg, Al, y opcionalmente de E y/o V (IV), y fosfatos solubles en un intervalo de pH de 0,1 a 10 para formar un precipitado,

b) calcinar el precipitado, y

c) triturar para formar partículas de pigmento.

15 En general, la etapa a) implica mezclar una solución de vanadato alcalino con una solución ácida de sal de bismuto en presencia de sales solubles de magnesio y aluminio y fosfatos solubles y sales opcionalmente solubles de dopantes adicionales. La solución de vanadato alcalino que contiene fosfato se puede usar como carga inicial, y la solución ácida de sal de bismuto se añade a la misma, seguido de la adición de soluciones que contienen sales de magnesio y aluminio y otras soluciones de dopantes opcionales. Dopantes como el Zr también pueden estar presentes en la solución de vanadato. Dopantes como el Ce pueden estar presentes en la solución de sal de bismuto. Normalmente, la solución ácida de nitrato de bismuto contiene ácido nítrico y tiene un pH entre 0,1 y 3. Las soluciones se pueden mezclar a una temperatura de 5 a 30 °C, preferiblemente de 7 a 25 °C.

25 En general, la reacción de precipitación tiene lugar mientras el pH se ajusta adecuadamente a un intervalo de 0,1 a 10, en general usando una base y un ácido. Al final de la precipitación, el pH habitualmente está en el intervalo de 3 a 6, preferiblemente de 3 a 5. El tiempo de reacción para la etapa a) puede variar de acuerdo con el tamaño del lote, generalmente de aproximadamente 4 minutos a 120 minutos.

Generalmente, se añade un agente oxidante a la mezcla cuando se combinan todos los componentes, por ejemplo, una peroxosal de metales alcalinos tales como sodio y potasio, especialmente perborato sódico o peróxido de hidrógeno.

30 Por lo general, la mezcla se puede calentar hasta la temperatura de reflujo, manteniendo el pH constante en el intervalo de 3 a 6, preferiblemente de 3 a 5. Para mantener el pH constante, se puede añadir una base continuamente siempre que el pH siga cayendo y la mezcla debe agitarse a temperatura elevada hasta que el pH permanezca constante por sí mismo. Esto generalmente requiere de 0,5 a 5 horas.

35 El precipitado resultante se puede aislar de una manera convencional, por ejemplo, mediante filtración o centrifugación, lavando sin sal, y opcionalmente secando y sometándolo a desaglomeración, por ejemplo, en un mezclador Brown.

Antes de la calcinación, el producto precipitado se puede triturar en estado seco o húmedo, preferiblemente en suspensión acuosa, de modo que la etapa de secado anterior se puede omitir.

40 El producto precipitado se calcina a continuación, y el producto calcinado se tritura para obtener el tamaño de partícula adecuado para la aplicación como pigmento.

Compuestos precursores solubles adecuados usados para precipitar el sólido de vanadato de bismuto son, por ejemplo, las siguientes sales:

- meta-, orto- o polivanadatos de amonio y metales alcalinos, especialmente metavanadato de potasio o sodio;

45 - fosfatos o hidrogenofosfatos de metales alcalinos tales como fosfato de potasio o sodio, o preferiblemente ácido fosfórico;

ES 2 671 495 T3

- nitrato de bismuto (III) o acetato de bismuto, especialmente nitrato de bismuto;
- hidróxido de magnesio u óxido de magnesio; y
- nitrato de aluminio.

Los compuestos precursores solubles adecuados de los dopantes opcionales pueden ser los siguientes:

- 5
- hidróxido de calcio o nitrato de calcio;
 - oxinitrato de zirconio o sulfato de zirconio (IV);
 - carbonato de cerio;
 - óxido sulfato de vanadio (IV);
 - molibdato de metales alcalinos o de amonio, especialmente molibdato de sodio o de potasio.
- 10
- Las bases adecuadas son bases inorgánicas tales como una solución acuosa de hidróxido sódico o potásico, por ejemplo, del 5 al 50 % en peso, y una solución acuosa de carbonato sódico, por ejemplo, del 5 al 30 % en peso. Un ácido adecuado es, por ejemplo, ácido nítrico, habitualmente de una concentración del 65 % en peso.
- Las soluciones de precursor se usan habitualmente en cantidades que corresponden sustancialmente a la estequiometría deseada para obtener las relaciones molares deseadas, a menudo en un exceso adecuado. El ácido fosfórico generalmente se puede usar en exceso.
- 15
- Los límites de concentraciones superiores de las soluciones de sales mencionadas anteriormente, en general, están determinados por la solubilidad de las sales utilizadas, aunque es ventajoso usar soluciones diluidas. Las concentraciones de las soluciones salinas habitualmente son del 0,001 al 50 % en peso y preferiblemente del 0,01 al 30 % en peso.
- 20
- La relación molar de sal de bismuto a sal de magnesio generalmente está en el intervalo de 1:0,001 a 1:0,3, preferiblemente de 1:0,001 a 1:0,25.
- La relación molar de sal de bismuto a sal de aluminio generalmente está en el intervalo de 1:0,001 a 1:0,3, preferiblemente de 1:0,001 a 1:0,25.
- La relación molar de sal de bismuto a sal de vanadio generalmente está en el intervalo de 1:0,5 a 1:2,5.
- 25
- La relación molar de sal de bismuto a fosfato generalmente está en el intervalo de 1:0,001 a 1:0,7, preferiblemente de 1:0,01 a 1:0,56.
- Cuando d es mayor que 0, la relación molar de sal de bismuto a la sal que comprende E generalmente se ajusta de manera que se obtenga la relación de dopaje deseada, habitualmente en un ligero exceso de hasta el 10 % en peso.
- 30
- El secado del precipitado o del producto final se puede llevar a cabo durante aproximadamente una hora a aproximadamente 48 horas y especialmente de 5 a 20 horas. En general se conocen aparatos de secado adecuados tales como secadores por pulverización, horno de secado de circulación directa.
- La calcinación se puede realizar bajo cualquier atmósfera, preferiblemente bajo atmósfera de gas inerte o una atmósfera oxidante como el aire. Las temperaturas de calcinación adecuadas varían de 400 a 700 °C, preferiblemente de 400 a 600 °C. El tiempo de calcinación generalmente varía de 0,5 a 4 horas. El producto de calcinación puede enfriarse gradual o continuamente a temperatura ambiente. El tiempo de enfriamiento puede ser de 1 a 10 horas.
- 35
- El producto se puede tratar mediante trituración para formar partículas de pigmento, por ejemplo, mediante trituración en húmedo en un molino de bolas, molino de perlas o molino de arena, y secado. Opcionalmente, el pigmento final se puede triturar en seco y/o someter a desaglomeración.
- 40
- El tamaño de partícula de los presentes pigmentos puede ser de 0,4 a 3 μm , preferiblemente de 0,5 a 2 y más preferiblemente de 0,5 a 1,4 μm . El tamaño de partícula se puede medir de acuerdo con la norma DIN 13320.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a un pigmento que se puede obtener mediante el proceso como se define en este documento anteriormente. Por consiguiente, la invención se refiere a un pigmento de vanadato de bismuto de fórmula (I) que se puede obtener mediante un proceso, proceso que comprende las etapas de

- 5 a) tratar una solución alcalina de vanadato con una solución ácida de sal de bismuto en presencia de sales solubles de Mg, Al, y opcionalmente de E y/o V (IV), y fosfatos solubles en un intervalo de pH de 0,1 a 10 para formar un precipitado,
- b) calcinar el precipitado, y
- c) triturar para formar partículas de pigmento.

10 Habitualmente, los pigmentos de la invención, especialmente aquellos dopados con al menos Mg, Al y Ca, son suficientemente estables con respecto al calor, la luz o la resistencia química. Por lo tanto, no es necesario someter los pigmentos de la invención a un tratamiento de estabilización adicional, por ejemplo, al revestimiento con una capa inorgánica u orgánica. Sin embargo, si se desea, los pigmentos se pueden tratar de esa manera. Las capas pueden efectuarse mediante precipitación de una o varias etapas sobre los pigmentos, por ejemplo, de compuestos de aluminio, titanio, antimonio, cerio, calcio, zirconio o silicio, de fosfato de zinc o mezclas de los mismos.

15 Habitualmente representan del 2 al 40, preferiblemente del 2 al 20, más preferiblemente del 3 al 15 % en peso, basado en el peso total del pigmento.

Preferiblemente, el pigmento de la invención no contiene una capa adicional que generalmente se aplica después de la calcinación.

20 Los pigmentos de la invención pueden emplearse de forma diversa como colorantes. Se pueden usar en diversos materiales de alto peso molecular, especialmente material orgánico de alto peso molecular. Los campos de uso preferidos de los pigmentos son como colorantes para colorear pinturas, tintas de impresión, tintas líquidas, plásticos, caucho, fibras y películas. Las pinturas son materiales de revestimiento acuosos o basados en disolventes y también materiales de revestimiento en polvo, en los que los pigmentos de la invención se pueden emplear solos o en combinación con extensores, pigmentos blancos, pigmentos cromáticos o pigmentos negros. Los aglutinantes que se pueden usar incluyen todos los aglutinantes que son habituales en el sector de revestimientos. Ejemplos de

25 materiales de revestimiento que se pueden colorear con los pigmentos de la invención incluyen más en particular:

- materiales de revestimiento a base de aceite (a base de aceite de linaza o aceites de poliuretano),
- materiales de revestimiento a base de celulosa (NC, CAB, CAP),
- materiales de revestimiento a base de caucho clorado,
- 30 - materiales de revestimiento de vinilo (basados en PVC, PVDF, copolímero de VC, acetato de polivinilo, dispersión de éster de polivinilo, alcohol polivinílico, polivinil acetal, éter de polivinilo, poliestireno, copolímeros de estireno),
- materiales de revestimiento de acrilato,
- materiales de revestimiento alquídicos,
- 35 - materiales de revestimiento de poliéster saturado,
- materiales de revestimiento de poliéster insaturado,
- materiales de revestimiento de poliuretano (un paquete, dos paquetes),
- materiales de revestimiento epoxi,
- materiales de revestimiento de silicona,
- 40 - materiales de revestimiento de silicato (a base de silicato de sodio, silicatos de alquilo).

Estos sistemas de revestimiento se describen en detalle en D. Stoye, W. Freitag, Paints, Coatings and Solvents, Segunda edición, 1998, Wiley-VCH.

Las combinaciones con pigmentos de efecto también son posibles y dan lugar a efectos especiales. Los pigmentos

de efecto incluyen pigmentos de efecto metálico y/u óxido con forma de plaquetas, generalmente conocidos en la técnica.

5 Los pigmentos de la invención también se pueden usar ventajosamente para colorear plásticos habituales y mezclas de plásticos, como pigmentos solos o en combinación con pigmentos blancos, cromáticos y negros, y en combinación con todos los aditivos y estabilizantes típicos. Los plásticos adecuados incluyen PVC no plastificado y plastificado, poliolefinas y también todos los plásticos de ingeniería tales como ABS, poliestireno, poliamida, poliéster, policarbonato, polietercetona, y también poliuretanos y sistemas de caucho. Los pigmentos se pueden incorporar mediante técnicas típicas de mezcla, combinación, amasado y extrusión.

10 Los pigmentos se pueden usar en una cantidad del 0,01 al 75 % en peso, preferiblemente del 0,01 al 50 % en peso, basado en el peso total del material a colorear.

15 En otro aspecto, la invención se refiere al uso del pigmento como se define en cualquier aspecto de la presente invención antes de colorear o pigmentar una composición de revestimiento, una pintura, una tinta de impresión, una tinta líquida, plásticos, una película, una fibra o un esmalte para cerámica y vidrio. La composición de revestimiento puede ser una composición de revestimiento de automoción, decorativa o industrial o una pintura. Preferiblemente, el pigmento se usa como colorante para una composición de revestimiento industrial, decorativa, automotriz, una pintura o plásticos.

En otro aspecto, la invención se refiere a una composición de revestimiento, una pintura, una tinta de impresión, una tinta líquida, plásticos, una película, una fibra o un esmalte para cerámica y vidrio, que está coloreado o pigmentado con un pigmento tal como se define en cualquier aspecto de la presente invención.

20 En un aspecto adicional, la invención se refiere a un proceso para colorear o pigmentar una composición de revestimiento, pintura, tinta de impresión, tinta líquida, plásticos, película, fibra o un esmalte para cerámica y vidrio, proceso que comprende añadir a la misma un pigmento como se define en cualquier aspecto de la presente invención.

25 Los pigmentos amarillos se caracterizan por sus excelentes propiedades de rendimiento, como un excelente poder de cobertura, un alto cromatismo y una excelente resistencia a la intemperie. Por lo tanto, son muy útiles para reemplazar los pigmentos de cromato de plomo indeseables en el espectro de color amarillo.

Los pigmentos son químicamente inertes y muy resistentes a la intemperie y la temperatura, por lo que son igualmente adecuados para aplicaciones interiores y exteriores. Las coloraciones obtenidas se distinguen especialmente por la alta pureza del color y la alta intensidad de color.

30 Los pigmentos de fórmula (I) que comprenden Zr o una combinación de Zr y Mo como dopante(s) se distinguen por una resistencia del color y/o poder de cobertura significativamente alta, especialmente en comparación con pigmentos de vanadato de bismuto de la técnica anterior o pigmentos de vanadato de bismuto sin dichos elementos.

35 Los pigmentos de fórmula (I) que comprenden V (IV) o una combinación de V (IV) y Zr se distinguen por un poder de cobertura significativamente alto, especialmente en comparación con pigmentos de vanadato de bismuto de la técnica anterior o pigmentos de vanadato de bismuto sin dichos elementos.

Además, la tonalidad del vanadato de bismuto de fórmula (I) se puede desplazar al espacio de color rojo cuando está presente el V (IV). Dichos pigmentos se distinguen por un tono amarillo rojizo y simultáneamente un alto cromatismo en comparación con los pigmentos de vanadato de bismuto teñidos de rojo de la técnica anterior que a menudo son demasiado opacos y de color débil.

40 Las definiciones y preferencias dadas para el pigmento mencionado en este documento se aplican en cualquier combinación así como en cualquier combinación para los otros aspectos de la invención.

La presente invención se explicará ahora con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, los siguientes ejemplos se proporcionan solo con fines ilustrativos, y el alcance de la presente invención no debe limitarse a ellos de ninguna manera. A menos que se indique lo contrario, "%" siempre es % en peso.

45 Ejemplos

La evaluación colorimétrica se evalúa en películas de revestimiento preparadas de la siguiente manera. Se agita una mezcla de 24,6 g de cada pigmento y 75,4 g de una resina acrílica con funcionalidad hidroxilo en una máquina Skandex durante 120 min con 150 g de perlas de vidrio (3 mm de diámetro), luego se aplica de forma que cubra sobre una lámina de aluminio cromado, se evapora y se calienta a 80 °C durante 2 horas.

Las condiciones de resistencia a la intemperie se evalúan en el tono de la masa mediante la exposición acelerada a la intemperie durante 114 días en una prueba 1200 de Xenon sin cambio de tendencia (desde Atlas) de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11341. La evaluación se lleva a cabo de acuerdo con la norma DIN EN 20105-A02 (escala de grises para evaluar el cambio de color). La escala de evaluación oscila entre 0 (resistencia a la intemperie miserable) y 5 (excelente resistencia a la intemperie).

Para determinar los valores CIELAB de matiz h^* [°], cromatismo C^* y claridad L^* , se miden las películas de revestimiento obtenidas (en tono de la masa). La evaluación tiene lugar sobre los datos obtenidos con un ángulo de medición de 45°.

La resistencia del color se determina en reducción de blanco, que consiste en 1 parte del pigmento de vanadato de bismuto instantáneo + 3 partes de rutilo Kronos 2310 usando el espectrofotómetro mencionado anteriormente. Para reducciones de blanco, la base de trituración se mezcla con un esmalte blanco (TiO_2 al 20 % en peso en resina acrílica) en una relación de 1 a 5 (pigmento/ TiO_2), luego se mezcla con un poliisocianato (solución al 75 %) en una relación de 1,96 a 1 (resina/isocianato) y también se aplica de forma que cubra sobre una lámina de aluminio cromado, se evapora y se calienta a 80 °C durante 2 horas.

Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 1

Se proporciona una mezcla de 1000 g de agua, 297 g de una solución acuosa de vanadato de sodio (7 % en peso de V), 16 g de ácido nítrico (concentración al 65 % en peso) y 7 g de ácido fosfórico (concentración al 85 % en peso) con agitación. La temperatura de dicha mezcla se mantiene por debajo de 10 °C, y el pH se mantiene por encima de 9 añadiendo una solución acuosa de carbonato de sodio (concentración al 15 % en peso) con agitación en 10 minutos. Se añaden 350 g de una solución ácida de nitrato de bismuto (23,75 % en peso de Bi) en 60 min. El pH de la mezcla se ajusta después a 4,5 en 1 hora añadiendo una solución de hidróxido de sodio (5 % en peso) y posteriormente ácido nítrico (65 % en peso).

Se añaden soluciones de 2 g de $Ca(OH)_2$ (≥ 96 %) en 33 g de agua y 0,4 g de MgO (100 %) en 24 g de agua a la suspensión en 15 minutos con agitación. El pH se incrementa por encima de 4 usando NaOH (25 % en peso) en 90 min y a continuación se mantiene por encima de 4,6 usando NaOH (5 % en peso). A continuación se añaden 4 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98 %) en 33 g de agua y una solución de 7 g de perborato de sodio (97 %) en 29 g de agua mientras el pH se mantiene por debajo de 5 usando NaOH (concentración al 5 % en peso) y HNO_3 (65 % en peso). La suspensión resultante se calienta a continuación a una temperatura de 95 °C mientras se mantiene el pH 4,7. Después de aproximadamente 40 minutos, la suspensión se vuelve de color amarillo intenso, y el pH aumenta enérgicamente a 7,5. La suspensión se agita a 95 °C hasta un pH constante. Después de enfriar a temperatura ambiente, el producto se filtra, se lava sin sal y se seca a 110 °C en un horno de secado de circulación directa. El producto así obtenido se tritura en húmedo hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 1 μm , se filtra, se lava y se seca seguido de tratamiento térmico del producto a 550 °C durante 1 hora, trituración en húmedo en agua hasta un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0,8 μm y secado a 110 °C.

Ejemplo 2

Se suspenden 295 g de $NaVO_3$ (7 % en peso de V) en 840 g de agua, y la suspensión se agita durante 30 minutos, seguido de la adición de 16 g de HNO_3 (65 % en peso) con enfriamiento con hielo para dar un pH por debajo de 9. Se añaden 7 g de H_3PO_4 (85 % en peso) en 5 minutos a una temperatura por debajo de 8 °C. Se añaden 350 g de una solución ácida de nitrato de bismuto (23,75 % en peso de Bi) en 60 min mientras el pH cae a 0,5, y el pH se ajusta por encima de 4 usando 150 g de Na_2CO_3 (15 % en peso) en 90 min para obtener una suspensión de color beige.

Una solución de 1,8 g de $Ca(OH)_2$ (≥ 96 %) en 24 g de agua y una solución de 0,4 g de MgO (100 %) en 34 g de agua se añaden a la suspensión en 15 min dando lugar a un pH de 0,5. El pH se incrementa por encima de 4 usando 170 g de NaOH (25 % en peso) en 90 min y a continuación se mantiene por encima de 4,6 usando NaOH (5 % en peso).

Luego se añade una solución de 4 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98 %) en 33 g de agua y una solución de 7 g de perborato de sodio (97 %) en 29 g de agua. La mezcla resultante se calienta a 95 °C durante 80 min a un pH constante y a continuación se enfría a temperatura ambiente. El producto se filtra, se lava y se tritura en húmedo a un tamaño de partícula de aproximadamente 1,5 μm , se seca a 110 °C durante 1 hora y a continuación se calcina a 550 °C. El producto se tritura de nuevo en húmedo en agua hasta un tamaño de partícula final de aproximadamente 0,7 μm .

Ejemplo 3

Se proporciona una mezcla de 1000 g de agua, 295 g de una solución acuosa de vanadato de sodio (7 % en peso de V), 16 g de ácido nítrico (65 % en peso) y 4 g de ácido fosfórico (85 % en peso) con agitación y enfriamiento. La temperatura de dicha mezcla se mantiene por debajo de 10 °C y el pH se mantiene a 8,7 añadiendo una solución acuosa de carbonato de sodio (15 % en peso) con agitación en 10 minutos. Se añaden 352 g de una solución ácida de nitrato de bismuto (23,75 % en peso de Bi) en 60 min. El pH de la mezcla se ajusta entonces a 4,5 en 1 hora con una solución acuosa de hidróxido de sodio (5 % en peso) y ácido nítrico (65 % en peso). Se añaden 0,8 g de hidróxido de calcio (≥ 96 %) y 0,2 g de hidróxido de magnesio (como soluciones acuosas), en la que el pH cae a 0,3. Se alcanza un pH > 4 mediante la adición de 170 g de NaOH (25 % en peso). A pH casi constante, se añaden 2 g de nitrato de aluminio (en agua) y 1,7 g de perborato de sodio (97 % (en agua) mientras se mantiene el pH por debajo de 5 usando NaOH (5 % en peso).

La suspensión resultante se calienta entonces a 95 °C mientras se mantiene el pH 4,7. Después de aproximadamente 60 minutos, la suspensión se vuelve de color amarillo oscuro, y el pH aumenta rápidamente a 7. La suspensión se agita a 95 °C a pH constante durante 80 min y a continuación se enfría a temperatura ambiente. El producto se trata de la misma manera que en el Ejemplo 1.

15 **Ejemplo 4**

Se proporciona una mezcla de 1000 g de agua y 297 g de NaVO_3 (7 % en peso de V) con agitación y enfriamiento (8 °C). Se añaden 21 g de HNO_3 (65 % en peso) y 7 g de H_3PO_4 (85 % en peso) en 5 min. Se añaden 351 g de una solución ácida de nitrato de bismuto (23,75 % en peso de Bi) a la mezcla en 60 min, en la que el pH cae a 0,5 y se obtiene una suspensión beige.

20 Luego se añade una solución de 1,54 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (≥ 96 %) en 24 g de agua y una solución de 0,4 g de MgO (100 %) en 34 g de agua en 15 minutos. El pH se aumenta a más de 4,5 usando 170 g de una solución acuosa de NaOH (25 % en peso) en 1,5 horas y a continuación se mantiene a 4,6 usando NaOH (5 % en peso).

25 Se añade una solución de 4 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98 %) en 33 g de agua y una solución de 3 g de perborato de sodio (97 %) en 29 g de agua en 5 min. La mezcla se calienta a 95 °C durante 80 min mientras se mantiene un pH constante y a continuación se enfría a temperatura ambiente. El producto se trata de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5

30 Se proporciona una mezcla de 840 g de agua, 297 g de solución acuosa de vanadato de sodio (7 % en peso de V), 16 g de HNO_3 (65 % en peso) y 5 g de H_3PO_4 (85 % en peso) con agitación. La mezcla se enfría a 8 °C, y el pH disminuye a 6,8 después de aproximadamente 5 minutos.

Se añaden 352 g de una solución ácida de nitrato de bismuto (23,75 % en peso de Bi) a la mezcla en 60 min, el pH cae a 0,3 dando una suspensión beige. Se añade una solución de 0,4 g de MgO (100 %) en 34 g de agua en 15 minutos. El pH se ajusta por encima de 4 usando 170 g de una solución acuosa de NaOH (25 % en peso) en 1,5 horas y a continuación se mantiene a 4,6 usando NaOH (5 % en peso).

35 Luego se añade una solución de 4 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98 %) en 33 g de agua y una solución de 3 g de perborato de sodio (97 %) en 29 g de agua en 5 min. La mezcla se calienta a 95 °C durante 83 min mientras se mantiene un pH constante y a continuación se enfría a temperatura ambiente. Cualquier cambio de pH se ajusta usando NaOH (5 % en peso). El producto amarillo se filtra, se lava, se seca y la torta de filtración resultante se procesa de dos maneras diferentes.

40 (a) Una parte de la torta del filtro se tritura en húmedo en agua hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 1,24 μm y se seca a 115 °C, seguido de calcinación a 550 °C durante 1 hora y trituración en húmedo de nuevo a un tamaño de partícula de aproximadamente 0,9 μm .

45 (b) La segunda parte se calcina directamente a 550 °C durante 1 hora, luego se tritura en húmedo en agua hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 0,8 μm , seguido de secado a 110 °C en un horno de circulación de aire pasante.

Ejemplo 6

50 Una suspensión de 264 g de NaVO_3 (7 % en peso de V) en 1000 g de H_2O se enfría a 8 °C con agitación. Se añade una solución de 135 g de oxinitrato de zirconio pentahidratado ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (27,2 % en peso de Zr) en 10 minutos mientras se agita, dando lugar a una suspensión naranja. Se añaden 16 g de HNO_3 (65 % en peso) y 7 g de H_3PO_4 (85 % en peso) en 5 min y la mezcla resultante se agita durante 30 minutos. Se añaden 176 g de una solución ácida de nitrato de bismuto (23,75 % en peso de Bi) y 478 g de una solución acuosa de carbonato de cerio

(Ce₂(CO₃)₃·H₂O) (10 % en peso de Ce) en 60 min, mientras se agita, el pH cae a 0,5, y se forma una suspensión amarilla después de aproximadamente 30 min.

5 Se añade una solución de 1,5 g de Ca(OH)₂ (≥ 96 %) en 24 g de agua y una solución de 0,4 g de MgO (100 %) en 34 g de agua en 15 minutos. El pH se ajusta a 4,7 usando 170 g de una solución acuosa de NaOH (25 % en peso) en 90 minutos y a continuación se mantiene por encima de 4,6 usando NaOH (5 % en peso). Se añade una solución de 4 g de Al(NO₃)₃·9H₂O (98 %) en 30 g de agua y una solución de 3 g de perborato de sodio (97 %) en 29 g de agua en 10 minutos. La mezcla a continuación se calienta a 90 °C durante 80 min mientras se mantiene un pH constante y a continuación se enfría a temperatura ambiente. El pigmento amarillo se trata de la misma manera que en el Ejemplo 1.

10 El pigmento muestra un ΔE de 2,1 después de 2374 horas de exposición a la intemperie acelerada.

Ejemplo 7

15 Una suspensión de 264 g de NaVO₃ (7 % en peso de V) en 1000 g de agua se enfría a 8 °C. Se añade una solución de 135 g de oxinitrato de zirconio pentahidratado (27,2 % en peso de Zr) en 10 minutos mientras se agita. Se añaden 16 g de HNO₃ (65 % en peso) y 7 g de H₃PO₄ (85 % en peso) después de 5 minutos de agitación, el pH cae a 6,5. Se añaden 316 g de una solución ácida de nitrato de bismuto (23,75 % en peso de Bi) y 102 g de una solución acuosa de sulfato de óxido de vanadio (IV) pentahidratado (VOSO₄·5H₂O) (10 % en peso de V) en 60 min mientras se agita, el pH cae a 0,3, y se forma una suspensión amarilla después de aproximadamente 30 minutos.

20 Se añade una solución de 0,8 g de Ca(OH)₂ (≥ 96 %) en 24 g de agua y una solución de 0,2 g de MgO (100 %) en 34 g de agua en 15 minutos. El pH se ajusta a 4,8 usando 185 g de una solución acuosa de NaOH (25 % en peso) en 90 min y a continuación se mantiene por encima de 4,6 usando NaOH (5 % en peso). Se añade una solución de 2 g de Al(NO₃)₃·9H₂O (98 %) en 33 g de agua y una solución de 1,6 g de perborato de sodio (97 %) en 29 g de agua en 10 minutos. La mezcla se calienta a 95 °C durante 80 min mientras se mantiene un pH constante. Cualquier cambio de pH se ajusta usando NaOH (5 % en peso).

25 Una parte de la torta de filtración (a) se calcina a 550 °C durante 1 hora y a continuación se tritura en húmedo en agua hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 0,9 μm. La segunda parte (b) se tritura en húmedo en agua hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 1 μm y a continuación se seca, seguido de calcinación a 550 °C durante 1 hora, trituración en húmedo en agua hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 0,9 mm y secado a 110 °C.

Ejemplo 8

30 Se agita una suspensión de 880 g de agua y 294 g de una solución acuosa de NaVO₃ (6,95 % en peso de V) durante 30 minutos. Se añaden 135 g de una solución acuosa de oxinitrato de zirconio pentahidratado (27,2 % en peso de Zr) en 10 minutos mientras se agita, en la que se forma una suspensión naranja a pH 9,4. La mezcla se enfría con enfriamiento con hielo y se añaden 16 g de HNO₃ (65 % en peso), seguido de la adición de 7 g de H₃PO₄ (85 % en peso) después de 5 minutos a un pH de aproximadamente 6,9. Se usan 7 g de una solución acuosa de Na₂CO₃ (15 % en peso) y 101 g de HNO₃ (65 % en peso) en 20 min para estabilizar el pH a 7. Se añaden 316 g de una solución ácida de nitrato de bismuto (23,75 % en peso de Bi) y 78 g de una solución acuosa de molibdato sódico (Na₂MoO₄·2H₂O (10 % en peso de Mo) en 60 minutos mientras se agita, el pH cae a 0,5 y se forma una suspensión amarilla después de 30 minutos.

40 Se añade una solución de 0,8 g de Ca(OH)₂ (≥ 96 %) en 24 g de agua y una solución de 0,2 g de MgO (100 %) en 34 g de agua en 15 minutos. El pH se ajusta por encima de 4 usando 195 g de una solución acuosa de NaOH (25 % en peso) en 90 min y a continuación se mantiene por encima de 4,5 usando NaOH (5 % en peso).

45 Se añade una solución de 2 g de Al(NO₃)₃·9H₂O (98 %) en 33 g de agua y una solución de 1,6 g de perborato de sodio (97 %) en 29 g de agua, y el pH aumenta a 4,6. La mezcla se calienta a 95 °C durante 80 min mientras se mantiene un pH constante usando NaOH (5 % en peso) y a continuación se enfría a temperatura ambiente. La suspensión amarilla resultante se filtra, el sólido se lava, se tritura en húmedo en agua hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 1 μm y se seca a 110 °C.

Una parte del producto se calcina a 500 °C (a) y la segunda parte se calcina a 550 °C (b). Después, cada muestra se tritura en húmedo hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 0,7 μm y se seca a 110 °C durante 1 hora en un horno de circulación de aire pasante.

50 Ejemplo 9

Se agita una suspensión de 880 g de H₂O y 296 g de una solución acuosa de NaVO₃ (6,95 % en peso de V) durante

30 minutos. Se añaden 16 g de HNO_3 (65 % en peso) bajo enfriamiento con hielo, dando un pH de 8,9. Se añaden 14 g de H_3PO_4 (85 % en peso) en 5 min a una temperatura inferior a 8 °C. Se añaden 352 g de una solución ácida de nitrato de bismuto (23,75 % en peso de Bi) a la mezcla en 60 min y el pH cae a 0,5, que se aumenta a 4,6 usando 210 g de Na_2CO_3 (15 % en peso) en 90 min. Se añade una solución de 3,1 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (≥ 96 %) en 24 g de agua y una solución de 0,8 g de MgO (100 %) en 34 g de agua en 15 minutos, dando un pH de 0,5. El pH se aumenta a 4,7 usando 170 g de NaOH (25 % en peso) en 90 min y a continuación se mantiene por encima de 4,6 usando NaOH (5 % en peso).

Luego se añade una solución de 8 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98 %) en 33 g de agua y 7 g de perborato de sodio (97 %) en 29 g de agua, disminuyendo el pH a 3,9. La mezcla se calienta a 95 °C durante 80 min mientras se mantiene un pH constante y a continuación se enfría a temperatura ambiente. El producto se trata de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 10

Se agita una suspensión de 297 g de una solución acuosa de NaVO_3 (7 % en peso) en 880 g de agua durante 30 minutos. Se añaden 21 g de HNO_3 (65 % en peso) bajo enfriamiento con hielo. Se añaden 7 g de H_3PO_4 (85 % en peso) en 5 min a una temperatura inferior a 8 °C. Se añaden 351 g de una solución ácida de nitrato de bismuto (23,75 % en peso de Bi) a la mezcla en 60 min, y el pH cae a 0,3, que se aumenta a 4,6 usando 150 g de Na_2CO_3 (15 % en peso) en 90 min.

Se añade una solución de 1,5 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (≥ 96 %) en 24 g de agua y una solución de 0,8 g de MgO (100 %) en 34 g de agua en 15 min dando un pH de 0,5. El pH se aumenta a 4,6 usando 180 g de NaOH (25 % en peso) en 90 min y a continuación se mantiene por encima de 4,6 usando NaOH (5 % en peso).

Luego se añade una solución de 4 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98 %) en 33 g de agua y una solución de 3,2 g de perborato de sodio (97 %) en 29 g de agua, disminuyendo el pH a 3,9, que se incrementa a 4,7 usando NaOH (5 % en peso). La mezcla se calienta a 95 °C durante 80 min, mientras se mantiene un pH constante y a continuación se enfría a temperatura ambiente. El producto amarillo resultante se filtra, se lava y se tritura en húmedo en agua hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 1,5 μm . El pigmento se seca después a 110 °C durante 1 hora y a continuación se calcina a 550 °C durante 1 hora seguido de trituración en húmedo en agua hasta un tamaño de partícula final de aproximadamente 0,7 μm .

Ejemplo 11

Una mezcla de 1000 g de agua y 264 g de una solución acuosa de NaVO_3 (7 % en peso de V) se enfría a 8 °C con agitación. Se añaden 135 g de una solución acuosa de oxinitrato de zirconio pentahidratado (27,2 % en peso de Zr) en 10 minutos mientras se agita dando lugar a una suspensión naranja a pH 9,4. Se añaden 16 g de HNO_3 (65 % en peso) y 7 g de H_3PO_4 (85 % en peso) en 10 minutos, disminuyendo el pH a 6,8 después de aproximadamente 5 minutos. Se añaden 316 g de una solución ácida de nitrato de bismuto (23,75 % en peso de Bi) y 78 g de una solución acuosa de molibdato sódico (10 % en peso de Mo) en 60 min mientras se agita, y el pH cae a 0,5 y se forma una suspensión amarilla después de aproximadamente 30 min.

Se añade una solución de 0,8 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (≥ 96 %) en 24 g de agua y una solución de 0,2 g de MgO (100 %) en 34 g de agua en 15 min, y el pH se ajusta por encima de 4,5 usando 165 g de un NaOH acuoso (25 % en peso) en 90 min y a continuación se mantiene por encima de 4,6 usando NaOH (5 % en peso).

Se añade una solución de 1,9 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98 %) en 33 g de agua, y una solución de 1,6 g de perborato de sodio (97 %) en 29 g de agua. La mezcla se calienta a 95 °C durante 80 min, mientras se mantiene un pH constante (aproximadamente 4,7) y a continuación se enfría a temperatura ambiente. El producto amarillo se filtra, se lava y se seca a 110 °C en un horno de circulación de aire pasante durante 1 hora seguido de calcinación a 550 °C y a continuación se tritura en agua hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 0,9 μm .

Ejemplo 12

Una suspensión de 1000 g de agua y 297 g de una solución acuosa de NaVO_3 (7 % en peso de V) se enfría a 8 °C con agitación. Se añaden 16 g de HNO_3 (65 % en peso) y 7 g de H_3PO_4 (85 % en peso) en 5 minutos. Se añaden 352 g de una solución ácida de nitrato de bismuto (23,75 % en peso de Bi) en 60 min y el pH cae a 0,3, que se ajusta a 4,5 usando 150 g de Na_2CO_3 (15 % en peso) en 90 min. Se añade una solución de 1,5 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (≥ 96 %) en 24 g de agua y una solución de 0,4 g de MgO (100 %) en 34 g de agua en 15 minutos, dando un pH de 0,5. El pH se ajusta a 4,5 usando 170 g de NaOH (25 % en peso) en 90 min y a continuación se mantiene por encima de 4,5 usando NaOH (5 % en peso).

Luego se añade una solución de 4 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98 %) en 33 g de agua y una solución de 7 g de perborato

- de sodio (97 %) en 29 g de agua, disminuyendo el pH a 3,9. La mezcla se calienta a 95 °C durante 80 min, mientras se mantiene un pH constante y a continuación se enfría a temperatura ambiente. El producto amarillo se filtra, se lava, se tritura en húmedo hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 1,5 µm, se seca a 110 °C en un horno de secado de circulación de aire pasante en 1 hora seguido de calcinación a 550 °C y trituración en húmedo a un tamaño de partícula final de aproximadamente 0,7 µm. El pigmento muestra un ΔE de 1,8 después de 4000 horas de exposición a la intemperie acelerada.

Ejemplo 13

- Se agita una suspensión de 840 g de agua y 296 g de una solución acuosa de NaVO_3 (6,95 % en peso de V) durante 30 minutos con agitación a 8 °C. Se añaden 16 g de HNO_3 (65 % en peso) seguido de 7 g de H_3PO_4 (85 % en peso) en 5 min. Se añaden 352 g de una solución ácida de nitrato de bismuto (23,75 % en peso de Bi) a la mezcla en 60 min, y el pH cae a 0,3. Se añade una solución de 1,2 g de MgO (100 %) en 34 g de agua en 15 minutos. El pH se ajusta a 4,5 usando 189 g de NaOH (25 % en peso) en 2 horas y a continuación se mantiene por encima de 4,7 usando NaOH (5 % en peso).

- Se añade una solución de 4 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98 %) en 33 g de agua y una solución de 3 g de perborato de sodio (97 %) en 29 g de agua en 10 minutos. La mezcla a continuación se calienta a 90 °C durante 80 min mientras se mantiene un pH constante y a continuación se enfría a temperatura ambiente. El producto amarillo se filtra, se lava y se seca a 110 °C. La torta del filtro se procesa de dos maneras:

- Una parte (a) se calcina a 550 °C y a continuación se tritura en húmedo en agua hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 0,9 µm. La segunda parte (b) primero se tritura en húmedo en agua hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 1,6 µm, se filtra, se seca a 110 °C durante 1 hora y a continuación se calcina a 550 °C, seguido de trituración en húmedo en agua hasta un tamaño de partícula final de aproximadamente 0,7 µm.

Ejemplo 14

Una suspensión de 1000 g de agua y 302 g de una solución acuosa de NaVO_3 (7 % en peso de V) se agita a 8 °C mientras se agita. Se añaden 16 g de HNO_3 (65 % en peso) y 7 g de H_3PO_4 (85 % en peso) en 5 minutos.

- Se añaden 352 g de una solución ácida de nitrato de bismuto (23,75 % en peso de Bi) a la mezcla en 60 min, y el pH cae a 0,4, que se ajusta a 4,5 usando 150 g de Na_2CO_3 (15 % en peso) en 90 min. Se añade una solución de 1,5 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (≥ 96 %) en 24 g de agua y una solución de 0,4 g de MgO (100 %) en 34 g de agua en 15 minutos, dando un pH de 0,5. El pH se ajusta a 4,5 usando 185 g de NaOH (25 % en peso) en 90 min y a continuación se mantiene por encima de 4,6 utilizando NaOH (5 % en peso).

- Se añade una solución de 4 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98 %) en 33 g de agua y una solución de 3 g de perborato de sodio (97 %) en 29 g de agua en 10 minutos. La mezcla a continuación se calienta a 90 °C durante 80 min mientras se mantiene un pH constante y a continuación se enfría a temperatura ambiente. El producto amarillo se filtra, se lava y se seca a 110 °C. La torta del filtro se procesa de dos maneras:

- Una parte (a) se calcina a 500 °C y a continuación se tritura en húmedo en agua hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 0,9 µm. La segunda parte (b) primero se tritura en húmedo en agua hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 1,2 µm, se filtra, se seca a 110 °C durante 1 hora y a continuación se calcina a 550 °C seguido de trituración en húmedo en agua hasta un tamaño de partícula final de aproximadamente 0,7 µm.

Ambos pigmentos muestran un ΔE de 1,9 después de 2374 horas de exposición a la intemperie acelerada.

Ejemplo 15

- Una mezcla de 1000 g de agua y 296 g de una solución acuosa de NaVO_3 (7 % en peso de V) se enfría a 8 °C con agitación. Se añaden 21 g de HNO_3 (65 % en peso) y 7 g de H_3PO_4 (85 % en peso) en 10 minutos, disminuyendo el pH a 6,5 después de aproximadamente 5 minutos. Se añaden 27 g de una solución acuosa de oxinitrato de zirconio pentahidratado (27,2 % en peso de Zr) en 10 minutos mientras se agita, lo que da lugar a una suspensión naranja a pH 6,9. Se añaden 281 g de una solución ácida de nitrato de bismuto (23,75 % en peso de Bi) en 60 min mientras se agita, y el pH cae a 0,4 y se forma una suspensión amarilla después de aproximadamente 30 min.

Se añade una solución de 0,4 g de MgO (100 %) en 34 g de agua en 15 minutos, y el pH se ajusta por encima de 4,5 usando 144 g de un NaOH acuoso (25 % en peso) en 90 minutos y a continuación se mantiene por encima de 4,6 usando NaOH (5 % en peso).

- Se añade una solución de 3,8 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98 %) en 33 g de agua y una solución de 3,2 g de perborato de sodio (97 %) en 29 g de agua. La mezcla se calienta a 95 °C durante 80 min, mientras se mantiene un pH constante

ES 2 671 495 T3

y a continuación se enfría a temperatura ambiente. El producto amarillo se filtra, se lava y se seca a 110 °C en un horno de circulación de aire pasante durante 1 hora seguido de calcinación a 550 °C y a continuación se tritura en agua hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 0,9 µm.

Tabla 1

Ej.	h	C*	L *	Resistencia del color *	Prueba a la intemperie
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
* Resistencia del color medida relacionada con la referencia Sicopal L1100 (= 100)					

REIVINDICACIONES

1. Un pigmento de vanadato de bismuto de fórmula



en la que E se selecciona del grupo que consiste en Ca, Sr, Ba, Zr, Mo, Ce y una combinación de los mismos;

5 $0,001 \leq a \leq 0,2;$

$0,001 \leq b \leq 0,2;$

$0 \leq c \leq 1,7;$

$0,5 \leq d \leq 2,3;$

$0,001 \leq e \leq 0,5;$ y

10 f representa el número de átomos de oxígeno para satisfacer los requisitos de valencia de los cationes.

2. El pigmento de vanadato de bismuto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

$0,001 \leq a \leq 0,15; 0,001 \leq b \leq 0,15; 0 \leq c \leq 1,5; 0,8 \leq d \leq 2,3;$ y $0,01 \leq e \leq 0,4.$

3. El pigmento de vanadato de bismuto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que

E se selecciona del grupo que consiste en Ca, Zr, Mo, Ce y una combinación de los mismos; y $0,001 \leq c \leq 1,5.$

15 4. El pigmento de vanadato de bismuto de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, en el que

E se selecciona del grupo que consiste en Ca, Zr, Mo y una combinación de los mismos; $0,001 \leq c \leq 0,5$ y $0,8 \leq d \leq 1,5.$

5. El pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que E es Ca y/o Zr; y

$0,001 \leq c \leq 0,5,$ preferiblemente $0,01 \leq c \leq 0,5.$

20 6. El pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que E es Zr y Mo;

$0,001 \leq a \leq 0,15; 0,001 \leq b \leq 0,15; 0,01 \leq c \leq 0,5; 0,8 \leq d \leq 1,5;$ y $0,01 \leq e \leq 0,4.$

7. El pigmento de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, en el que

E es Ce o una combinación de Zr y Ce o una combinación de Ca y Ce;

$0,001 \leq a \leq 0,15; 0,001 \leq b \leq 0,15; 0,01 \leq c \leq 1,5; 0,8 \leq d \leq 2,3;$ y $0,01 \leq e \leq 0,4.$

25 8. El pigmento de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, en la que E es una combinación de Ca, Zr y Ce;

$0,001 \leq a \leq 0,15; 0,001 \leq b \leq 0,15; 0,01 \leq c \leq 1,5; 0,8 \leq d \leq 2,3;$ y $0,01 \leq e \leq 0,4.$

9. El pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que E es una combinación de Ca, Zr y Mo;

$0,001 \leq a \leq 0,15; 0,001 \leq b \leq 0,15; 0,01 \leq c \leq 0,5; 0,8 \leq d \leq 1,5;$ y $0,01 \leq e \leq 0,4.$

30 10. El pigmento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que c es 0;

$0,001 \leq a \leq 0,15; 0,001 \leq b \leq 0,15; 0,8 \leq d \leq 1,5;$ y $0,01 \leq e \leq 0,4.$

11. El pigmento de acuerdo con al menos una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el vanadio

está presente como V (V) y V (IV) en una relación molar de 1:0,01 a 1:0,3.

12. Un proceso de fabricación de un pigmento de vanadato de bismuto de fórmula (I) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, proceso que comprende las etapas de

- 5 a) tratar una solución alcalina de vanadato con una solución ácida de sal de bismuto en presencia de sales solubles de Mg, Al, y opcionalmente de E y/o V (IV), y fosfatos solubles en un intervalo de pH de 0,1 a 10 para formar un precipitado,
- b) calcinar el precipitado, y
- c) triturar para formar partículas de pigmento.

10 13. El uso del pigmento como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para colorear una composición de revestimiento, una pintura, una tinta de impresión, una tinta líquida, plásticos, una película, una fibra o un esmalte para cerámica o vidrio.

14. Una composición de revestimiento, una pintura, una tinta de impresión, una tinta líquida, plásticos, una película, una fibra, un esmalte para cerámica o vidrio, que está coloreado con un pigmento como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

15 15. Un proceso para colorear composiciones de revestimiento, una pintura, una tinta de impresión, una tinta líquida, plásticos, una película, una fibra, un esmalte para cerámica o vidrio, proceso que comprende añadirle un pigmento como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.