

20 JUL. 1978

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

(19) ES	(11) N.º M.I. 459981	(10) A1
(21)	FECHA DE PRESENTACION	
(22)	21-6-77	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
698,694 794,392	22-6-1976 9-5-1977	Estados Unidos " "
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO9C	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN VANADATO DE BISMUTO MO- NOCLINICO PIGMENTARIO.		
(71) SOLICITANTE (S)		
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Wilmington, Delaware - Estados Unidos -		
(72) INVENTOR (ES)		
Douglas Howard Piltingsrud,		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Un procedimiento para la preparación de vanadato de bismuto pigmentario, amarillo vellorita, por reacción de nitrato de bismuto con un vanadato alcalino en condiciones controladas para obtener un gel de vanadato de bismuto que después se somete a digestión acuosa para producir vanadato de bismuto monoclinico pigmentario.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

El vanadato de bismuto se encuentra en la naturaleza en una forma ortorrómbica normalmente denominada puquerita. La puquerita es un mineral pardo amarillento mate, que no tiene utilidad como pigmento. La puquerita es de color similar al de la limonita, un óxido de hierro pardo amarillento mate, que nunca ha sido producido como pigmento brillante de gran intensidad a pesar de los repetidos intentos.

15

20

En diversas referencias se ha descrito la preparación sintética de vanadato de bismuto, por ejemplo I.M. Gottlieb y C.R. Rowe, "Preparation and Thermal Properties of Bismuth Orthovanadate", Thermal Analysis, vol. 2, Proceedings Third ICTA DAVOS (1971), pgs. 303-311; R.S. Roth y J.W. Waring, "Synthesis and Stability of Bismutotantalite, Stibiotantalite y Chemically Similar ABO_4 Compounds", The American Mineralogist, vol. 48 (Noviembre-Diciembre 1963), págs. 1348-56; H.E. Swanson y colaboradores, "Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns", National Bureau of Standards Report, N°7592

25

1 (Agosto 1962); Eduard Zintl and Ludwig Vanino, "Process For
The Manufacture Of Pure Bismuth Vanadate"; patente alemana
n° 422.947 (1925). Sin embargo, como en el caso del óxido
de hierro amarillo, ninguna de las referencias anteriores
5 proporciona un procedimiento adecuado para la preparación
de vanadato de bismuto que sea útil como pigmento amarillo
brillante.

COMPENDIO DE LA INVENCION

10 Esta invención se refiere a un procedimiento para
la preparación de vanadato de bismuto pigmentario, que con-
siste en mezclar una solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en ácido ní-
trico con una solución de un vanadato alcalino en una base
acuosa seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potá-
sico, para precipitar un gel de vanadato de bismuto suspen-
15 dido en una solución que contiene nitrato alcalino disuelto,
donde la relación molar de Bi^{3+} a VO_4^{3-} es alrededor de
0,90:1,00 a 1,10:1,00 y donde las normalidades de las solu-
ciones ácida y básica se ajustan antes de mezclar de manera
que el pH de la mezcla sea alrededor de 1,0 a 11,0, preferible-
20 mente alrededor de 1,5 a 4,0; ajustar el pH de la suspensión
a 2,2-6,0 aproximadamente con una base acuosa seleccionada
entre hidróxido sódico e hidróxido potásico, si el pH es inferior a
2,2 aproximadamente o con un ácido seleccionado entre ácido
nitrato o ácido sulfúrico si el pH es superior a 6,0 aproxi-
25 madamente; separar el gel de la suspensión; lavar el gel con

1 agua hasta que contiene alrededor de 10. % o menos de nitra-
to alcalino, calculado sobre el rendimiento teórico de vana-
dato de bismuto; calentar el gel en agua a unos 60-200°C
durante 0,2 horas como mínimo; mantener el pH entre 2,2 y
5 6,0 aproximadamente con una base acuosa seleccionada entre
hidróxido sódico e hidróxido potásico si el pH es inferior
a 2,2 aproximadamente o con un ácido seleccionado entre áci-
do nítrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sul-
fúrico o ácido fosfórico si el pH es superior a 6,0 aproxima-
10 damente para convertirlo en vanadato de bismuto monoclinico
pigmentario; ajustar el pH de la suspensión a 8,0-9,5 con una
base acuosa seleccionada entre hidróxido sódico o hidróxido
potásico y mantener la suspensión a este pH a una temperatu-
ra de 50-100°C durante 15 a 30 minutos y filtrar, lavar y
15 secar el pigmento.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento para la
preparación de vanadato de bismuto monoclinico pigmentario.
Por "pigmentario" se entiende un vanadato de bismuto de color
20 amarillo vellorita brillante, cristalino monoclinico de una
sola fase, como se determina por difracción de rayos X, con
buena potencia, buena resistencia y buena solidez a la luz.

Como se ha indicado, el vanadato de bismuto pigmen-
tario se encuentra totalmente en la fase cristalina monocli-
25 nica, como se determina utilizando difracción de rayos X. Las

1 medidas de difracción de rayos X se realizan con una cámara de polvo Debye-Scherrer utilizando radiación $Cu_{K\alpha}$ de una unidad Norelco tipo 12045B a 40 kV/20mA y 6 horas de exposición.

5 El vanadato de bismuto de esta invención presenta un gran aumento de la reflectancia en la región del espectro visible de 450 a 525 nm, que indica que es de color amarillo vellorita y presenta gran intensidad y buena potencia. La reflectancia se utiliza aquí como comparación
10 entre la reflectancia especular y difusa de un patrón conocido con la muestra que ha de ser ensayada, utilizando iluminación del Tipo I. La reflectancia se mide en un espectrofotómetro Cary modelo 14 equipado con una esfera integradora, pintado con pintura reflectante blanca Eastman n° 6080.
15 La muestra a ensayar se prepara mezclando 10 % en peso del vanadato de bismuto de esta invención con 90 % en peso de sulfato bórico, patrón de reflectancia Eastman n° 6091, hasta que se obtiene un polvo uniforme. Después se compara la reflectancia del patrón conocido, patrón de reflectancia
20 Eastman n°6091, con la de la muestra. En la región del espectro visible de 450 a 525 nm, la muestra que contiene el vanadato de bismuto de esta invención presenta un aumento de alrededor de 65 unidades de reflectancia como mínimo, en una escala en la que el patrón de reflectancia Eastman n° 6091 presenta una reflectancia de 100 unidades en todo el espectro
25

1 visible. De hecho, muchas de las muestras presentan aumentos
de la reflectancia de unas 70 unidades con mínimo o más.
Cuanto mayor sea la magnitud de la variación de la reflectan-
cia dentro de la región espectral específica, mayor es la
5 intensidad y la potencia de la muestra.

La intensidad y la solidez a la luz del vanadato
de bismuto pigmentario en una pintura se miden mediante bro-
chazos de pintura realizados para cubrir por completo. La pin-
tura se prepara dispersando el pigmento en un ligante en una
10 relación 2:1 en peso de pigmento a ligante, utilizando una
mezcladora Hoover. El ligante está constituido por 98,9 %
en peso de barniz transparente #2 fabricado por Superior
Varnish and Drier Company, Merchantville, New Jersey; 1 %
en peso, como plomo, del desecador de plomo Nuodex[®] (con-
15 tiene 24 % de plomo) y 0,1 % en peso, como manganeso, del
desecador de manganeso Nuodex[®] (contiene 6 % de manganeso).
Los brochazos se secan durante unas 72-120 horas en un recin-
to bien ventilado a 25°C y a una humedad inferior al 50 %
aproximadamente.

20 La intensidad se determina por la reflectancia con
filtro verde de un brochazo de tono masivo. La intensidad se
expresa como porcentaje de la reflectancia con filtro verde
medida con un reflectómetro Gardiner Multipurpose, número
de serie 40 (Gardiner Laboratory, Inc., Bethesda, Maryland),
25 utilizando un patrón de reflectancia blanco en una posición

1 de 86,1 y la luz de un proyector General Electric CVS pasada
a través del filtro tricromático verde suministrado con el
reflectómetro Gardiner. El reflectómetro Gardiner Multipurpose
5 está descrito en el National Bureau of Standards Research
Paper RP-1345, de Noviembre de 1940, por Richard S. Hunter
y en la National Bureau of Standard Circular C429, de 30 de Ju-
lio de 1942, por Richard S. Hunter. Cuanto mayor sea el por-
centaje de reflectancia del brochazo, más intenso es el co-
lor. La intensidad del vanadato de bismuto de esta invención
10 es tal que su reflectancia con filtro verde es alrededor del
60 % como mínimo.

La solidez a la luz se determina después de que los
brochazos de pintura secos se han expuesto continuamente
durante 44 horas a un Color Fade-O-meter [®] Atlas tipo FDA-P.
15 Se utiliza un reflectómetro Gardiner Multipurpose como el
descrito anteriormente para medir la reflectancia con fil-
tro verde antes y después de la exposición. Las medidas se
toman dentro de una hora antes de la exposición y de nuevo
una hora después de la exposición. El porcentaje de reduc-
20 ción de la reflectancia después de la exposición, calculado
sobre la reflectancia inicial, es el porcentaje de oscureci-
miento en el Fade-O-meter [®]. Cuanto menor sea el porcentaje
de oscurecimiento en el Fade-O-meter [®], mayor es la solidez
a la luz del pigmento. El vanadato de bismuto de esta inven-
25 ción generalmente presenta un porcentaje de oscurecimiento

1 en el Fade-O-meter [®] del 11 % aproximadamente o menos, pre-
feriblemente alrededor del 7 % o menos, al cabo de 44 horas
de exposición.

5 La superficie específica del vanadato de bismuto es
alrededor de 2-22 m²/g. Para uso en composiciones formadoras
de película, como pinturas y tintas, se prefiere una superfi-
cie específica de 8-22 m²/g aproximadamente. Para uso en com-
posiciones plásticas, se prefiere una superficie específica
de alrededor de 2-4 m²/g, debido a su mayor estabilidad tér-
mica. La superficie específica se mide en un sorbitómetro
10 Perkin-Elmer Shell modelo 212C, utilizando la técnica reco-
mendada por el fabricante.

De acuerdo con el procedimiento de esta invención,
se prepara vanadato de bismuto pigmentario mezclando una
15 solución hasta 0,8 M aproximadamente de Bi(NO₃)₃.5H₂O en
ácido nítrico hasta 4,0 N aproximadamente, preferiblemente
Bi(NO₃)₃.5H₂O aproximadamente 0,2 M en ácido nítrico aproxi-
madamente 1,0 N, con una solución de vanadato alcalino (vana-
dato sódico o vanadato potásico), preferiblemente Na₃VO₄ has-
ta 0,32 M aproximadamente, en una base acuosa hasta 1,6 N
20 aproximadamente, seleccionada entre hidróxido sódico o hidró-
xido potásico, preferiblemente Na₃VO₄ alrededor de 0,2 M en
hidróxido sódico alrededor de 1,0 N. Los límites superiores
de la concentración de las soluciones reaccionantes están
25 determinados por la solubilidad; sin embargo, el control de

1 mezclas equimoleculares por incrementos es más sencillo con
soluciones más diluídas. La temperatura de mezcla no es crí-
tica y la mezcla puede realizarse a temperaturas de 10 a
5 100°C pero se prefiere mezclar las soluciones entre 20 y
30°C.

La relación molar de Bi^{3+} a VO_4^{3-} puede ser alrede-
dor de 0,90:1,00 a 1,10:1,00, preferiblemente alrededor de
0,98:1,00 a 1,05:1,00, que indica que es permisible un exce-
so de Bi^{3+} o de VO_4^{3-} . El símbolo VO_4^{3-} se utiliza aquí para
10 referirse a una especie de vanadio pentavalente en solución
acuosa pero no significa una especie específica de vanadio
pentavalente presente a un pH y a una concentración de vana-
dio dados.

Las normalidades de las soluciones ácida y básica
15 se ajustan antes de mezclar de manera que el pH de la mezcla
de reacción sea de 1,0 a 11,0 aproximadamente. Se prefiere
un pH alrededor de 1,5-4,0 porque forma un gel del que puede
obtenerse un vanadato de bismuto monoclinico pigmentario con
intensidad y/o solidez a la luz óptimas.

20 El método preferido de mezclar las soluciones es en
un reactor de flujo que produce una combinación por incremen-
tos muy rápida en condiciones de gran turbulencia. El térmi-
no "combinación por incrementos" significa que se hacen reac-
cionar cada vez cantidades pequeñas y esencialmente estequio-
25 métricas. Esto evita los gradientes relativamente grandes y

1 desequilibrio estequiométrico que se producen cuando se mez-
 clan de una vez grandes cantidades de sustancias reaccionantes.
 Este desequilibrio da lugar a reacciones secundarias indesea-
 bles. Los aparatos con los que se consigue convenientemente
5 este resultado son las mezcladoras en T o los reactores de
 flujo.

 Cuando las soluciones de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y vanadato
 alcalino se mezclan en las condiciones descritas, se forma
 una suspensión de gel de vanadato de bismuto en una solución
10 de nitrato alcalino (nitrato sódico, nitrato potásico o
 ambos). El término "gel de vanadato de bismuto", en el senti-
 do utilizado aquí, significa un precipitado de vanadato de
 bismuto hidratado, amorfo en rayos X, que contiene agua
 ocluída.

15 El gel no debe separarse de la suspensión hasta que
 el pH de esta última se ha estabilizado en 2,2-6,0 aproxi-
 madamente, de preferencia alrededor de 3,0-3,5. Así, si el
 pH de la suspensión es inferior a 2,2 aproximadamente, pue-
 de ser ajustado hacia arriba con una solución acuosa de hi-
20 dróxido sódico o de hidróxido potásico y si es mayor de
 6,0 aproximadamente, puede ser ajustado hacia abajo con un
 ácido seleccionado entre ácido nítrico o ácido sulfúrico.
 Es aconsejable ajustar rápidamente el pH de la suspensión
 dentro del intervalo final antes descrito, aunque bajo cier-
25 tas circunstancias, el gel de vanadato de bismuto es estable

1 durante varias horas a la temperatura ambiente antes de ajustar el pH.

5 Después se separa el gel de la suspensión, preferiblemente por filtración. Se recoge el gel y, si contiene más de alrededor del 10 % de nitrato alcalino, calculado sobre el rendimiento teórico de vanadato de bismuto, debe lavarse con agua hasta que contenga alrededor del 10 % o menos.

10 Cuando se emplea un exceso de vanadio en la formación del gel, este último debe lavarse antes de la digestión acuosa citada para eliminar cualquier nitrato alcalino en exceso sobre el 10 % en peso, calculado sobre el rendimiento teórico de vanadato de bismuto. Después la suspensión que contiene el gel se calienta a una temperatura de unos 60 a unos 200°C, durante 0,2 horas como mínimo y preferiblemente a una temperatura de 90 a unos 100°C durante 1 a 2 horas aproximadamente, para convertir el gel en vanadato de bismuto monoclinico pigmentario. Durante la digestión acuosa, el pH de la suspensión debe mantenerse entre 2,2 y 6,0 y preferiblemente entre 3,0 y 3,5, por adición de un ácido o de una base adecuados según sea necesario. Los ácidos adecuados son el nítrico, sulfúrico, clorhídrico, bromhídrico o fosfórico. Las bases adecuadas son las soluciones acuosas de hidróxido sódico o hidróxido potásico. Se sobreentiende que si se utilizan temperaturas superiores a unos 100°C, la calefacción debe realizarse a presión. Además, cuando la relación de Bi

15

20

25

1 a VO_4 es de 0,9:1 a 1,0:1,0, el pigmento digerido debe ser
lavado después de la etapa de calefacción suspendiéndolo en
agua durante 15 a 30 minutos a 50-100°C, mientras se mantie-
ne el pH en 8,0-9,5 con una base acuosa seleccionada entre
5 hidróxido sódico e hidróxido potásico. Preferiblemente, el
pigmento digerido se lavará con agua durante 15 minutos a
70°C mientras se mantiene el pH a 9,0 con una base acuosa
seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potásico.
Cuando se emplea un exceso molar de bismuto en la formación
10 del gel, no es necesario reducir el contenido de nitrato
alcalino del gel antes de la digestión, aunque es permisible
la separación o reducción del nitrato alcalino del gel antes
de la digestión.

Una vez completada la digestión, el pigmento se fil-
15 tra, se lava y se seca, por ejemplo a unos 130°C. El produc-
to es vanadato de bismuto amarillo vellorita brillante que
se encuentra totalmente en fase monoclinica como puede de-
terminarse por difracción de rayos X.

En el procedimiento antes descrito, el ajuste del
20 pH puede realizarse después de que el gel ha sido separado
de la suspensión. Sin embargo, con objeto de ajustar fácil-
mente el pH del gel, este último debe ser suspendido de nue-
vo en agua. Una vez que el pH del gel ha sido adecuadamente
ajustado, el gel es estable bajo ciertas circunstancias du-
25 rante una semana aproximadamente, a la temperatura ambiente.

1 Es posible preparar la solución de vanadato alcali-
no disolviendo un compuesto de vanadio pentavalente como
 V_2O_5 , Na_3VO_4 , $Na_4V_2O_7$, $NaVO_3$ o K_3VO_4 en una base acuosa se-
leccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potásico.

5 Después de que se ha preparado el pigmento vanadato
de bismuto por el procedimiento de esta invención, su soli-
dez a la luz puede ser mejorada por encapsulación en un re-
vestimiento amorfo denso de sílice o mediante tratamiento
con pirofosfato de aluminio. Los revestimientos pueden ser
10 aplicados por procedimientos conocidos, como los descritos en
la Re 27818 (republicación de la patente estadounidense
3.437.502) de Werner, patente estadounidense 3.639.133 de
Linton, patente estadounidense 3.370.971 de Linton y paten-
te estadounidense 3.885.366 de Iler.

15

EJEMPLO 1

Se prepara una mezcla combinando los siguientes ingre-
dientes en una mezcladora en T:

- 20 (i) 10,93 libras (4,96 kg) de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ disueltas en
12,78 litros de HNO_3 4,0 N y después diluídas hasta
51,1 litros con agua y
- (ii) 2,05 libras (0,93 kg) de V_2O_5 disueltas en 31,94 li-
tros de agua que contienen 7,210 libras (3,270 kg) de
NaOH y después diluídas hasta 51,1 litros con agua
25 para dar una solución de vanadato sódico más hidró-
xido sódico.

1 La mezcladora en T tiene unos diámetros internos de
0,118 pulgadas (2,997 mm) para la entrada del nitrato de
bismuto, 0,192" (4,877 mm) para la entrada de vanadato
sódico y 0,192" (4,877 mm) para la salida. El nitrato de
5 bismuto entra por la pata. Las soluciones se mezclan en unos
15 minutos cuando se aplica a través de la T una presión de
unas 15 psi (1,0 kg/cm²). Al ingrediente (i) se agrega HNO₃
o al ingrediente (ii) se agrega NaOH acuoso en cantidades su-
ficientes para que el pH de la mezcla de ambos ingredientes
10 sea alrededor de 1,5-2,0. La mezcla se extruye en un tanque
de 45 galones (170,3 litros) conteniendo 7 galones (26,5 li-
tros) de agua que ha sido ajustada a un pH de 2,2 con HNO₃.
El contenido del tanque se agita durante varios minutos y el
pH se ajusta a 3,2 con NaOH 2,0 N. Después el contenido del
15 tanque se agita durante 15 minutos, se filtra y se lava con
20 galones (75,7 litros) de agua y se filtra de nuevo. Se re-
coge el gel de vanadato de bismuto del filtro y se agita en
un tanque que contiene 70 libras (31,75 kg) de agua, que ha
sido ajustada a un pH de 3,1 con HNO₃. El contenido del tanque
20 se calienta a 95°C en unos 40 minutos y se mantiene esa tempe-
ratura y a un pH de 3,1 durante 120 minutos. El producto, vana-
dato de bismuto pigmentario, se aísla por filtración, se la-
va dos veces con 20 galones (75,7 litros) de agua y se seca a
25 140°C.

Se repite el procedimiento anterior cuatro veces para

1 dar alrededor de 28 libras (12,70 kg) de pigmento. Se dis-
persan 25 libras (11,34 kg) del pigmento en 104 libras
(47,17 kg) de agua conteniendo 567 g de solución de Fischer
de silicato sódico al 28 % (40-42°Baumé) haciéndola pasar
5 a través de un homogenizador submicroscópico Gaulin, prime-
ro a 2000 psi (140 kg/cm²) y de nuevo a 5000 psi (350 kg/
cm²). Después la mezcla se calienta a 90°C, se mantiene a
esa temperatura y se ajusta a pH 9,6 con NaOH 2,0 N. Se añade
a la mezcla, a lo largo de un periodo de 4 horas, una solu-
10 ción de 14,497 libras (6,576 kg) de silicato sódico Fischer
al 28 % en 62,5 libras (28,35 kg) de agua. Al mismo tiempo,
se agrega a la mezcla una solución diluída de ácido sulfú-
rico (2,299 libras (1,043 kg) de ácido sulfúrico concentra-
do en 71,25 libras (32,32 kg) de agua), a una velocidad tal
15 que el pH de la mezcla desciende a 9,4 en unos 45 minutos.
Inmediatamente se eleva el pH de la mezcla a 9,6 con NaOH
2,0 N. Este procedimiento de control del pH se continúa
durante el periodo de adición del silicato de 4 horas.

20 Después del periodo de adición de 4 horas, el pH se
reduce a 9,0 con H₂SO₄, se mantiene en ese valor durante
60 minutos y después se reduce a 7,0. A continuación, mien-
tras la mezcla se encuentra todavía a 90°C, se agrega a lo
largo de un periodo de 10 minutos una solución de 3,75 li-
bras (1,70 kg) de Al₂(SO₄)₃.18H₂O en 15 libras (6,08 kg)
25 de agua y el pH desciende a 2,0-3,0. Después se eleva el

1 pH a 6,0 con NaOH 2,0 N en unos 20 minutos. El producto se
filtra en caliente, se lava dos veces con 30 galones (113,6
litros) de agua y se seca a 140°C. El análisis químico y
5 la micrografía electrónica indican que las partículas de
pigmento han sido recubiertas de sílice. Las medidas de
intensidad y de solidez a la luz sobre el pigmento antes
y después del revestimiento dan los resultados indicados
en la Tabla I.

TABLA I

<u>Antes del revestimiento</u>		<u>Después del revestimiento</u>	
<u>Intensidad, % de reflectancia con filtro verde</u>	<u>Solidez a la luz¹, % de oscurecimiento en el Fade-O-meter[®]</u>	<u>Intensidad, % de reflectancia con filtro verde</u>	<u>Solidez a la luz¹, % de oscurecimiento en el Fade-O-meter[®]</u>
67,9	6,0	67,4	2,4

15 1) Porcentaje de variación de la reflectancia después de
44 horas de exposición al Fade-O-meter[®].

Este ejemplo demuestra que encapsulando el pigmento de vanadato de bismuto con sílice aumenta su solidez a la luz, determinada por exposiciones al Fade-O-meter[®].

EJEMPLO 2

20 Se prepara una mezcla combinando los siguientes ingredientes en una mezcladora en T de 1 mm de diámetro interno, a 40 psi (2,8 kg/cm²), durante un periodo de unos 2 minutos:

- 25 (i) 166,0 g de Bi(NO₃)₃.5H₂O disueltos en 800 ml de HNO₃
2,0 N y diluidos hasta 1610 ml con agua y
(ii) 60,66 g de Na₃VO₄ disueltos en 1610 ml de NaOH 1,0 N.

1 Se añade HNO_3 al ingrediente (i) o NaOH acuoso al
ingrediente (ii) en cantidad suficiente para que el pH
de la mezcla de los dos sea alrededor de 1,5-2,0. La mezcla
se extruye en un vaso de precipitados grande que contiene
5 1200 ml de agua ajustada a un pH de 2,7 con HNO_3 . Se agita
el contenido del vaso y el pH se ajusta a 3,4 con NaOH
0,5 N. Después se agita el contenido del vaso durante 10
minutos, se filtra, se lava con 1000 ml de agua y se filtra
de nuevo. Se recoge del papel de filtro un gel de vanadato
10 de bismuto que se agita en un vaso de precipitados que con-
tiene 3000 ml de agua, se lleva a ebullición, se ajusta a
pH 3,0-3,5 utilizando HNO_3 o NaOH y se mantiene a esa tem-
peratura y a ese pH durante 120 minutos. El producto, pigmen-
to de vanadato de bismuto, se aísla por filtración, se la-
15 va suspendiéndolo en 1000 ml de agua, se filtra de nuevo
y finalmente se suspende en 2400 ml de agua.

 Después se calienta la suspensión a 85°C y se añaden
18,0 g de sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) en 240 ml
de agua. El pH de la suspensión se ajusta a 4,0 con NaOH
20 1,0 N y se añaden a la suspensión 6,0 g de pirofosfato só-
dico en 120 ml de agua y 6,0 g de sulfato de aluminio
($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) en 120 ml de agua. El pH se ajusta a
7,0 con NaOH acuoso a lo largo de un periodo de 30 minutos.
Se filtra la suspensión, se lava y se seca a 110°C para
25 dar un pigmento amarillo recubierto de fosfato de aluminio.

1 La intensidad y la solidez a la luz antes y después de recubrir están indicadas en la Tabla II.

TABLA II

	<u>Antes del revestimiento</u>		<u>Después del revestimiento</u>	
5	Intensidad, % de reflexión con filtro verde	Solidez a la luz ¹ , % de oscurecimiento en el Fade-O-meter [®]	Intensidad, % de reflexión con filtro verde	Solidez a la luz ¹ , % de oscurecimiento en el Fade-O-meter [®]
	66,1	6,7	64,9	3,9

1) Porcentaje de variación de la reflectancia al cabo de 44 horas de exposición en el Fade-O-meter [®].

10

Este ejemplo indica que el tratamiento del pigmento de vanadato de bismuto con fosfato de aluminio aumenta la solidez a la luz determinada por exposición al Fade-O-meter [®].

EJEMPLO 3

15

Se prepara una mezcla combinando los siguientes ingredientes en una mezcladora en T de 1 mm de diámetro interno, a 40 psi (2,8 kg/cm²), durante un periodo de unos 2 minutos:

20

- (i) 40,0 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 200 ml de HNO_3 2,0 N y después diluidos a 405 ml con agua y
- (ii) 15,16 g de Na_3VO_4 disueltos en 200 ml de NaOH 2,0 N y después diluidos hasta 400 ml con agua.

25

Se añade HNO_3 al ingrediente (i) o NaOH acuoso al ingrediente (ii) en cantidad suficiente para que el pH de la mezcla de los dos sea alrededor de 1,5-2,0. La mezcla

1 se extruye en un vaso de precipitados de 4 litros que con-
tiene 1200 ml de agua que ha sido ajustada a pH 3,0 con
 HNO_3 . Se agita el contenido del vaso durante 1 minuto y
se ajusta el pH a 3,4 con NaOH 0,5 N. Después la mezcla
5 se agita durante 15 minutos, se filtra, se lava con 500 ml
de agua y se filtra de nuevo. Del papel de filtro se recoge
un gel de vanadato de bismuto (Muestra A) y se agita en un
vaso de precipitados que contenga 1600 ml de agua y el pH
de la mezcla se ajusta a 3,3-3,4 con HBr o NaOH. La mezcla
10 se hierve durante 90 minutos mientras se mantiene el pH a
3,3-3,4. Se aísla por filtración un pigmento de vanadato
de bismuto que se lava con 1000 ml de agua y se calienta a
130°C hasta secarlo.

15 Se prepara la Muestra B siguiendo el procedimiento
utilizado para la Muestra A, a excepción de que se emplean
42,0 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en lugar de 40,0 g.

20 Se prepara la Muestra C combinando los siguientes in-
gredientes en una mezcladora en T de 1 mm de diámetro inter-
no, a 40 psi ($2,8 \text{ kg/cm}^2$), durante un periodo de unos 2 mi-
nutos:

- (iii) 88,0 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 52 ml de HNO_3 con-
centrado y 400 ml de agua y después diluidos hasta 800
ml con agua y
25 (iv) 15,0 g de V_2O_5 disueltos en 600 ml de agua conteniendo

1 53,0 g de NaOH y después diluïdos hasta 800 ml con
 agua para formar una soluci3n de vanadato s3dico m3s
 hidr3xido s3dico.

5 Al ingrediente (ii) se aãade HNO₃ y al ingrediente
 (iv) NaOH acuoso en cantidad suficiente para que el pH de
 la mezcla de los dos sea alrededor de 1,5-2,0. La mezcla
 se extruye en un vaso de precipitados de 4 litros que con-
 tiene 1200 ml de agua que ha sido ajustada a un pH de 2,2
 con HNO₃. El contenido del vaso se agita durante 1 minuto
10 y despu3s se ajusta el pH a 3,3 con NaOH 0,5 N. Despu3s se
 agita la mezcla durante 15 minutos, se filtra, se lava con
 500 ml de agua y se filtra de nuevo. Se recoge del papel
 de filtro un gel de vanadato de bismuto que se agita en un
 vaso de precipitados que contiene 500 ml de agua. El pH de
15 la mezcla se ajusta a 3,3-3,4 con HNO₃ o NaOH y se hierve
 durante 90 minutos mientras se mantiene el pH constante en
 3,3-3,4. Se aisla por filtraci3n un pigmento de vanadato de
 bismuto que se lava con 500 ml de agua y se calienta a
 130°C hasta que se seca.

20 La Muestra D se prepara por el procedimiento utiliza-
 do para la Muestra A, a excepci3n de que se utilizan 46,0 g
 de Bi(NO₃)₃.5H₂O en lugar de 40,0 g.

25 La Muestra E se prepara combinando los siguientes ingre-
 dientes en una mezcladora en T de 1 mm de di3metro interno,
 a 40 psi (2,8 kg/cm²), durante un periodo de 2 minutos.

1 (v) 72,0 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 56 ml de HNO_3
concentrado y 400 ml de agua y después diluídos hasta
800 ml con agua y

5 (vi) 15,0 g de V_2O_5 disueltos en 600 ml de agua conteniendo
53,30 g de NaOH y después diluídos hasta 800 ml
con agua para dar una solución de vanadato sódico más
hidróxido sódico.

10 Al ingrediente (v) se añade HNO_3 o NaOH acuoso al
ingrediente (vi) en cantidad suficiente para que el pH de
la mezcla de los dos sea alrededor de 1,5-2,0. La mezcla
se extruye en un vaso de precipitados de 4 litros que con-
tiene 1200 ml de agua que ha sido ajustada a un pH de 2,2
con HNO_3 . El contenido del vaso se agita durante 1 minuto
y el pH se ajusta a 3,3 con NaOH 0,5 N. Después la mezcla
15 se agita durante 15 minutos y se filtra. Se recoge un gel
de vanadato de bismuto del papel de filtro. El gel se agita
en un vaso de precipitados que contiene 500 ml de agua
y el pH de la mezcla se ajusta a 3,1 con HNO_3 o NaOH . La
mezcla se hierve durante 120 minutos mientras se mantiene
20 el pH a 3,1. El pigmento de vanadato de bismuto se aísla
por filtración y se suspende de nuevo en 400 ml de agua.
Después se eleva la temperatura a 50°C y el pH asciende a
8,0 y se mantiene en ese valor durante 10 minutos. Se aísla
25 por filtración un pigmento de vanadato de bismuto que se
lava con 500 ml de agua y se calienta a 130°C hasta que se

1 seca.

TABLA III

5

Muestras	Relación mo- lar de Bi^{3+} a VO_4^{3-}	Intensidad, % de reflec- tancia con filtro verde	Solidez a la luz ¹ , % de oscurecimien- to en el Fade-O-me- ter ^(R)
Acuosas			
A	1,00/1,00	71,2	4,5
B	1,05/1,00	69,0	6,4
C	1,10/1,00	73,9	8,0
10 D	1,15/1,00	74,2	14,5
E	0,90/1,00	61,7	4,7

1) Porcentaje de variación de la reflectancia después de 44 horas de exposición en el Fade-O-meter ^(R).

EJEMPLO 4

15 Se prepara una mezcla combinando los siguientes ingre-
dientes en una mezcladora en T:

- (i) 10,731 libras (4,868 kg) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 12,78 litros de HNO_3 4,0 N y después diluídos hasta 51,1 litros con agua y
- 20 (ii) 2,049 libras (0,929 kg) de V_2O_5 disueltas en 31,94 litros de agua conteniendo 7,210 libras (3,270 kg) de NaOH y después diluídas a 51,1 litros con agua, para dar una solución de vanadato sódico más hidróxido sódico.

25 La mezcladora en T tiene unos diámetros internos de

1 0,118" (2,997 mm) para la entrada del nitrato de bismuto,
0,192" (4,877 mm) para la entrada de vanadato sódico y
5 0,192" (4,877 mm) para la salida. El nitrato de bismuto
entra por la pata. Las soluciones se mezclan en unos 15 mi-
5 nutos cuando se aplica a través de la T una presión de
unas 15 psi (1,0 kg/cm²). Al ingrediente (i) se añade HNO₃
o NaOH acuoso al ingrediente (ii) en cantidad suficiente pa-
ra que el pH de la mezcla de los dos sea alrededor de 1,5
a 2,0. La mezcla se extruye en un tanque de 45 galones
10 (170,3 litros) conteniendo 7 galones (26,5 litros) de agua
que ha sido ajustada a un pH de 2,2 con HNO₃. El contenido
del tanque se agita durante varios minutos y el pH se ajus-
ta a 3,2 con NaOH 2,0 N. Después el contenido del tanque
se agita durante 15 minutos, se filtra y se lava con 20 ga-
15 lones (75,7 litros) de agua y se vuelve a filtrar.

Se suspenden 7 muestras de 100 g del gel respectiva-
mente en 7 porciones de 300 ml de agua. Las suspensiones
se calientan a ebullición y se mantienen a esa temperatura
durante 2 horas. Se llevan los valores del pH de las suspen-
20 siones a los indicados en la Tabla IV para las Muestras A
a G por adición de HNO₃ o NaOH acuoso, según sea necesario
y se mantienen en esos valores durante el periodo de ebulli-
ción de 2 horas. Después se filtran todas las muestras, se
suspenden de nuevo en 200 ml de agua, se vuelven a filtrar
25 y se secan a 130°C.

1 La fase cristalina, la intensidad y la solidez a la luz de las muestras se encuentran en la Tabla IV.

TABLA IV

5

Muestra	pH	Fase	Intensidad, % de reflectancia con filtro verde	Solidez a la luz ¹ , % de oscurecimiento en el Fade-O-meter [®]
A	1,0	Tetra y mono	43,5	38,9
B	1,4	Tetra y mono	55,7	30,7
C	2,0	Mono y segunda fase	52,8	7,8
D	2,4	Monoclínico	64,3	6,5
E	3,1	Monoclínico	67,0	3,2
F	4,0	Monoclínico	60,4	7,9
G	8,0	Mono y segunda fase	62,0	8,4

10

1 Porcentaje de variación de la reflectancia al cabo de 44 horas de exposición en el Fade-O-meter[®].

15

EJEMPLO 5

Se prepara una mezcla combinando los siguientes ingredientes en una mezcladora en T:

(i) 277,5 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 694,3 ml de HNO_3 4,1 N y diluidos a 2750 ml con agua

20 (ii) 51,6 g de V_2O_5 disueltos en 1718 ml de agua conteniendo 178 g de NaOH y después diluidos hasta 2750 ml para dar una solución de vanadato sódico más hidróxido sódico.

25 Se añade HNO_3 al ingrediente (i) o NaOH acuoso al ingrediente (ii) en cantidad suficiente para que el pH de la mezcla

1 de los dos sea alrededor de 1,5-2,0. La mezcla se extruye en
una vasija sacudida que contiene 1500 ml de agua que ha sido
ajustada a un pH de 2,2 con HNO_3 . Se agita la mezcla y el
pH se ajusta a 3,2 con NaOH 0,5 N. Se continúa agitando duran-
5 te 15 minutos. El pH se ajusta a 3,1 con HNO_3 1 N y se calien-
ta a 95°C durante 3 horas, manteniendo el pH entre 2,8 y 3,5
mediante NaOH 0,5 N o HNO_3 1,0 N. Se filtra el precipitado de
vanadato de bismuto, se lava hasta una resistencia de 2000
ohmios y se seca. El producto presenta una reflectancia con
10 filtro verde del 66,2 % y un 4,5 % de oscurecimiento en el
Fade-O-meter.

EJEMPLO 6

Se prepara una mezcla combinando los siguientes ingre-
dientes en una mezcladora en T de 1 mm de diámetro interno,
15 a una presión de 40 psi ($2,8 \text{ kg/cm}^2$) durante un periodo de
2 minutos aproximadamente:

- (i) 82,0 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 400 ml de HNO_3 2 N
y después diluídos con 400 ml de agua destilada.
- 20 (ii) 30,3 g de Na_3VO_4 disueltos en 400 ml de NaOH 2 N y
diluídos con 400 ml de agua destilada.

Estos componentes dan una relación molar de Bi^{3+} a
25 VO_4^{3-} de 1,025:1,00.

Se añade HNO_3 al ingrediente (i) o NaOH al ingrediente
(ii) en cantidad suficiente para que el pH de la mezcla de
los dos sea de 1,5 a 2,0. La mezcla se extruye en un vaso de

1 precipitados de 4 litros que contiene 1200 ml de agua des-
tilada que ha sido ajustada a un pH de 2,7 con HNO_3 . La mez-
cla se agita y se ajusta a pH 3,4 con NaOH 0,5N y se agita
5 a la temperatura ambiente durante 10 minutos. La suspensión
se filtra y lava. El gel de vanadato de bismuto se convierte
en vanadato de bismuto monoclinico por digestión hidrotérmica
a pH 3,0-3,5 a 100°C . Una exposición de 12 meses en Flo-
rida en una laca acrílica termoendurecible indica que el
comportamiento de este pigmento es bueno en comparación con
10 un pigmento amarillo comercial.

EJEMPLO 7

Se prepara una mezcla combinando los siguientes ingre-
dientes en una mezcladora en T de 1 mm de diámetro interno,
a una presión de 40 psi ($2,8 \text{ kg/cm}^2$), durante un periodo de
15 2 minutos aproximadamente.

(i) 80,5 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 203 ml de HNO_3
4,1 N y diluidos hasta 800 ml con agua destilada.

(ii) 14,8 g de V_2O_5 disueltos en 345 ml de NaOH 2,3 N y
diluidos hasta 800 ml con agua destilada.

20 Se añade HNO_3 al ingrediente (i) o NaOH al ingredien-
te (ii) en cantidad suficiente para que el pH de la mezcla
final sea de 3,2. La mezcla se extruye sobre un vaso de
precipitados de 4 litros que contiene 1200 ml de agua des-
tilada a un pH de 5,8. Se agita la suspensión y el pH se con-
25 trola a 4,0-6,0 durante la mayor parte del tiempo. El pH

1 final es de 3,2. Inmediatamente se ajusta el pH a 3,0 con
HNO₃ y se agita a la temperatura ambiente durante 30 minu-
tos. La suspensión se filtra y lava. El gel se suspende de
nuevo a pH 3,1 y se convierte en vanadato de bismuto monocli-
5 nico a 100°C.

La intensidad del producto medida por la reflectancia
con filtro verde es del 67,3 % y el porcentaje de oscure-
cimiento al cabo de 44 horas de exposición en el Fade-O-
meter es del 5,8 %.

10

EJEMPLO 8

Se prepara una mezcla combinando los siguientes ingre-
dientes en una mezcladora en T de 1 mm de diámetro interno,
a 15 psi (1,0 kg/cm²), para dar una relación molar de Bi³⁺
a VO₄³⁻ de 0,95:1,00.

15

(i) 76,0 g de Bi(NO₃)₃·5H₂O disueltos en 400 ml de HNO₃ 2 N
y diluídos hasta 800 ml,

(ii) 15,0 g de V₂O₅ disueltos en 600 ml de agua destilada
conteniendo 52,0 g de NaOH y diluídos hasta 800 ml pa-
ra formar una solución de vanadato sódico e hidróxido
20 sódico.

20

Se añade HNO₃ al ingrediente (i) o NaOH al ingrediente
(ii) en cantidad suficiente para que el pH de la mezcla sea
de 1,5 a 2,5. La mezcla se extruye bajo una presión de 15
psi (1,0 kg/cm²) en un vaso de precipitados de 4 litros que
25 contiene 1200 ml de agua destilada ajustada a pH 2,2 con:

1 HNO₃ diluido. El contenido del vaso se agita, al cabo de
2 minutos se ajusta el pH a 3,2 con NaOH 2 N y después se
agita durante 15 minutos. Se separa alrededor de un tercio
del gel suspendido y se denomina Muestra A (véase Tabla V).
5 Se filtra el resto y se divide en dos partes identificadas
como Muestras B y D, respectivamente. Se filtra solamente
la Muestra B y la Muestra D se lava una vez con 200 ml de
agua destilada.

10 El pH de la Muestra A se ajusta a 3,2 y se calienta a
90-100°C manteniendo el pH entre 2,8 y 3,5, hasta un volumen
de 700-800 ml, durante 2-3 horas. Después de convertir el
gel en un material cristalino, el pH se eleva a 8,5 duran-
te 15 minutos a una temperatura superior a 60°C. Después se
15 filtra el vanadato de bismuto, se lava dos veces y se seca
a 110°C.

Las Muestras B y D se suspenden de nuevo, respectiva-
mente, en 700-800 ml de agua destilada y el pH se ajusta
a 3,2. Las Muestras B y D se convierten a la misma tempera-
tura, tiempo y pH que la Muestra A. Después de la conversión,
20 la Muestra B se divide en dos partes. Una mitad retiene su
identificación como Muestra B, se filtra, se lava y se se-
ca a 110°C. La otra mitad se identifica como Muestra C, se
ajusta el pH a 9,0 a una temperatura superior a 60°C duran-
te 15 minutos, se filtra, se lava y se seca a 110°C.

25 Después de la conversión, la Muestra D se divide en

1 dos partes. Una mitad retiene la identificación como Muestra D, se filtra, se lava y seca. La otra mitad se identifica como Muestra E y se trata de la misma forma que la Muestra C.

5 La Muestra F se prepara por el procedimiento de la Muestra A a excepción de que se utilizan 78,5 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dando una relación molar de Bi^{3+} a VO_4^{3-} de 0,98:1,00. La suspensión de gel se filtra y se divide en dos partes. Una mitad retiene la identificación como Muestra F y la otra
10 mitad se identifica como Muestra G y se lava una vez en 250 ml de agua destilada.

La Muestra F se convierte por el procedimiento de la Muestra A, se filtra, se lava y se seca a 110°C . La Muestra G se convierte por el procedimiento de la Muestra A, se
15 filtra, se lava y se seca a 110°C .

Este ejemplo demuestra que, cuando la relación molar de Bi^{3+} a VO_4^{3-} es inferior a 1,00:1,00, la concentración de NaNO_3 debe ser reducida por debajo del 44 % y el exceso de vanadio debe ser eliminado por lavado del vanadato de bismuto pigmentario con una solución básica.
20

EJEMPLO 9

Se prepara una mezcla combinando los siguientes ingredientes en una mezcladora en T de 1 mm de diámetro interno, a 15 psi ($1,0 \text{ kg/cm}^2$), para dar una relación molar de
25 Bi^{3+} a VO_4^{3-} de 1,00:1,00:

1 (i) 80,0 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 400 ml de HNO_3 2 N y diluídos hasta 800 ml en agua destilada.

(ii) 30,3 g de Na_3VO_4 disueltos en 400 ml de NaOH 2 N y diluídos hasta 800 ml con agua destilada.

5 Se añade HNO_3 al ingrediente (i) o NaOH al ingrediente (ii) en cantidad suficiente para que el pH de la mezcla sea de 1,5 a 2,5. La mezcla se extruye bajo una presión de 40 psi ($2,8 \text{ kg/cm}^2$) en un vaso de precipitados de 4 litros que contiene 1000 ml de agua destilada que ha sido ajustada a pH 3,3 con HNO_3 2 N. La suspensión de gel se agita durante 10
10 1 minuto y el pH se ajusta a 3,3 con NaOH 0,5 N. La mezcla se agita durante 10 minutos a pH 3,3. Se separan alrededor de 1300 ml de la mezcla y se identifican como Muestra H en la Tabla V. El resto de la mezcla, identificada como Muestra J, se filtra y se lava dos veces con unos 500 ml de agua des-
15 tilada.

La Muestra H se diluye hasta 2000 ml, se ajusta el pH a 3,3, se calienta a 100°C durante 4 horas para convertir el gel en un material cristalino, se filtra, se lava y se seca a 110°C .
20

La Muestra J se convierte por el procedimiento de la Muestra H a excepción de que se utilizan 3 horas en lugar de 4. El material cristalino se filtra, se lava y se seca a 110°C .
25

Se prepara la Muestra K por el procedimiento de la Mues-

1 tra H a excepción de que se utilizan 88,0 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
y el Na_3VO_4 se prepara a partir de V_2O_5 y NaOH . Esto da una
relación molar de Bi^{3+} a VO_4^{3-} de 1,10:1,00. La suspensión
de gel se divide en dos partes. Una mitad retiene la iden-
5 tificación como Muestra K; la otra mitad se identifica como
Muestra L.

El pH de la suspensión de gel de la Muestra K se ajusta
a 3,2, se eleva la temperatura a 98-100°C durante 2,5 ho-
ras y se mantiene el pH en 3,3. El producto se filtra, se
10 lava y se seca a 140°C.

Se filtra la Muestra L y se suspende de nuevo en agua
destilada para dar un volumen de 700 ml. La Muestra L se
convierte, se filtra, se lava y se seca por el mismo proce-
dimiento que la Muestra K.

15 Este ejemplo demuestra que cuando la relación molar
de Bi^{3+} a VO_4^{3-} es igual o superior a 1,00:1,00, no es ne-
cesario eliminar el NaNO_3 y no se requiere un lavado básico.

20

25

1

5

TABLA V

Muestra	Relación molar Bi^{3+} A VO_4	% de NaNO_3 (a)	Lavado básico (pH)	Intensidad, % de reflex- tancia con filtro verde	Solidez a la luz, % de oscurecimiento en el Fade-O-meter (b)
A	0,95	210	SÍ 8,5	48,9	4,1
B	"	44	No	39,0	21,3
C	"	44	SÍ 9,0	50,2	7,0
D	"	7	No	48,5	16,9
E	"	7	SÍ 9,0	71,8	6,8
F	0,98	44	No	52,9	5,1
G	"	7	"	50,3	9,7
H	1,00	210	"	67,4	4,3
J	"	7	"	69,3	4,6
K	1,10	210	"	74,1	4,7
L	1,10	44	"	73,1	8,0

15

(a) Basado en el peso de producto

(b) Porcentaje de variación de la reflectancia al cabo de 44 horas de exposición en el Fade-O-meter R.

20

25

1

5

TABLA V

Muestra	Relación molar Bi ³⁺ A VO ₄ ³⁻	% de NaNO ₃	(a) Lavado básico (pH)	Int % d tan fil
A	0,95	210	Sí	8,5
B	"	44	No	
C	"	44	Si	9,0
D	"	7	No	
E	"	7	Sí	9,0
F	0,98	44	No	
G	"	7	"	
H	1,00	210	"	
J	"	7	"	
K	1,10	210	"	
L	1,10	44	"	

15

20

(a) Basado en el peso de producto

(b) Porcentaje de variación de la reflectancia al cabo de 44 hor

25

TABLA V

Concentración molar de A VO_4^{3-}	% de NaNO_3 (a)	Lavado básico	(pH)	Intensidad, % de reflectancia con filtro verde	Solidez a la luz, % de oscurecimiento en el Fade-O-meter [®] (b)
0,95	210	Sí	8,5	48,9	4,1
"	44	No		39,0	21,3
"	44	Sí	9,0	50,2	7,0
"	7	No		48,5	16,9
"	7	Sí	9,0	71,8	6,8
0,98	44	No		52,9	5,1
"	7	"		50,3	9,7
1,00	210	"		67,4	4,3
"	7	"		69,3	4,6
1,10	210	"		74,1	4,7
1,10	44	"		73,1	8,0

Estado de producto

variación de la reflectancia al cabo de 44 horas de exposición en el Fade-O-meter ^R.

1

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento para la preparación de un vanadato de bismuto monoclinico pigmentario, de color amarillo vello-rita brillante, que consiste en:

10

A. mezclar una solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en ácido nítrico con una solución de un vanadato alcalino en una base acuosa seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potásico para precipitar un gel de vanadato de bismuto suspendido en una solución que contiene un nitrato alcalino disuelto, donde la relación molar de Bi^{3+} a VO_4^{3-} es alrededor de 0,90:1,00 a 1,10:1,00 y donde las normalidades de las soluciones ácida y

15

básica se ajustan antes de mezclar de manera que el pH de la mezcla esté comprendido entre 1,0 y 11,0 aproximadamente:

20

B. ajustar el pH de la suspensión a 2,2-6,0 aproximadamente con una base acuosa seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potásico si el pH es inferior a 2,2 aproximadamente o con un ácido seleccionado entre ácido nítrico y ácido sulfúrico si el pH es superior a 6,0 aproximadamente;

25

C. separar el gel de la suspensión;

D. lavar el gel con agua hasta que contenga alrededor del 10 % o menos de nitrato alcalino, calculado sobre el rendimiento teórico de vanadato de bismuto;

1 E. calentar el gel en agua a unos 60-200°C durante
unas 0,2 horas como mínimo, ajustando el pH de la suspen-
sión, si es necesario, a 2,2-6,0 aproximadamente con una
base acuosa seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido
5 potásico si el pH es inferior a 2,2 aproximadamente o con
un ácido seleccionado entre ácido nítrico, ácido clorhídri-
co, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico
si el pH es superior a 6,0, para convertirlo en un pigmento
de vanadato de bismuto monoclinico;

10 F. ajustar el pH de la suspensión a 8,0-9,5 con una
base acuosa seleccionada entre hidróxido sódico o hidróxido
potásico y mantenerla a este pH a una temperatura de 50-
100°C durante 15 a 30 minutos y

G. filtrar, lavar y secar el pigmento.

15 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
la relación molar de Bi^{3+} a VO_4^{3-} es alrededor de 0,90:1,00
a 1,00: 1,00.

20 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de la relación molar de Bi^{3+} a VO_4^{3-} es alrededor de 0,98:
1,00 a 1,00:1,00.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 2, don-
de el pH en la Etapa B se ajusta a 3,0-3,5 aproximadamente
y en la Etapa E se mantiene el pH a 3,0-3,5.

25 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, don-
de el gel se calienta en agua a unos 90-100°C durante 1-2 ho

1 ras aproximadamente.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde el pH de la suspensión se ajusta a 9,0 y la suspensión se mantiene a 70°C durante 15 minutos en la Etapa F.

5 7. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde las normalidades de las soluciones ácida y básica en la Etapa A se ajustan antes de mezclar de manera que el pH de la mezcla esté comprendido entre 1,5 y 4 aproximadamente.

10 8. Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores que consiste en:

15 A. mezclar una solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en ácido nítrico con una solución de un vanadato alcalino en una base acuosa seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potásico para precipitar un gel de vanadato de bismuto suspendido en una solución que contiene un nitrato alcalino disuelto, donde la relación molar de Bi^{3+} a VO_4^{4-} es de 0,98: 1,00 a 1,00:1,00 aproximadamente y donde las normalidades de las soluciones ácida y básica se ajustan antes de mezclar de manera que el pH de la mezcla esté comprendido entre 1,5 y 4 aproximadamente;

20 B. ajustar el pH de la suspensión a 3,0-3,5 aproximadamente con una base acuosa seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potásico si el pH es inferior a 3,0 aproximadamente o con un ácido seleccionado entre ácido nítrico y ácido sulfúrico si el pH es superior a 3,5 aproximadamente;

25

1 C. separa el gel de la suspensión;

 D. lavar el gel con agua hasta que contenga alrededor de 10% o menos de nitrato alcalino, calculado sobre el rendimiento teórico de vanadato de bismuto;

5 E. calentar el gel en agua a unos 90-100°C durante -
1 a 2 horas aproximadamente, ajustando el pH de la suspensión, si es necesario, a 3,0-3,5 aproximadamente con una base acuosa seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potásico si el pH es inferior a 3,0 aproximadamente o con un ácido selecciona
10 do entre ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, -
ácido sulfúrico o ácido fosfórico si el pH es superior a 3,5, para convertirlo en un pigmento de vanadato de bismuto monocli
nico;

 F. ajustar el pH de la suspensión a 9,0 con una base -
15 acuosa seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potási-
co y mantenerla a este pH a una temperatura de 70°C durante 15
a 30 minutos y

 G. filtrar, lavar y secar el pigmento.

20 9. Un procedimiento según las reivindicaciones anterio
res que consiste en:

 A. mezclar una solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en ácido ní-
trico con una solución de un vanadato alcalino en una base -
acuosa seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potási-
co para precipitar un gel de vanadato de bismuto suspendido en
25 una solución que contiene un nitrato alcalino disuelto, donde -

- 1 la relación molar de Bi^{3+} a VO_4^{3-} es alrededor de 1,00:1,00 a 1,00 y donde las normalidades de las soluciones ácida y básica se ajustan antes de mezclar de manera que el pH de la mezcla esté comprendido entre 1,0 y 11,0 aproximadamente;
- 5 B. ajustar el pH de la suspensión a 2,2-6,0 aproximadamente con una base acuosa seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potásico si el pH es inferior a 2,2 aproximadamente o con un ácido seleccionado entre ácido nítrico y ácido sulfúrico si el pH es superior a 6,0 aproximadamente;
- 10 C. separar la totalidad o una parte de la solución - transparente del gel suspendido y opcionalmente lavar el gel;
- D. calentar el gel en agua a unos 60-200oC durante - unas 0,2 horas como mínimo, ajustando el pH de la suspensión, si es necesario, a 2,2-6,0 aproximadamente con una base acuosa seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potásico -
- 15 si el pH es inferior a 2,2 aproximadamente o con un ácido seleccionado entre ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico si el pH es superior a 6,0, para convertirlo en un pigmento de vanadato de bismuto -
- 20 monoclínico;
- E. ajustar el pH de la suspensión a 8,0-9,5 con una base acuosa seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potásico y mantener este pH a una temperatura de unos 50-100oC - durante 15 a 30 minutos aproximadamente y
- 25 F. filtrar, lavar y secar el pigmento.

1 10. Un procedimiento según la Reivindicación 9, don-
de la relación molar de Bi^{3+} a VO_4^{3-} es alrededor de 1,00:1,00
a 1,05:1,00.

5 11. Un procedimiento según la Reivindicación 9, don-
de el pH en la Etapa B se ajusta a 3,0-3,5 aproximadamente y -
se mantiene el pH en 3,0-3,5 en la Etapa D.

12. Un procedimiento según la Reivindicación 9, don-
de el gel se calienta en agua a unos 90-100°C durante 1-2 ho-
ras aproximadamente.

10 13. Un procedimiento según la Reivindicación 9, don-
de las normalidades de las soluciones ácida y básica se ajus-
tan antes de mezclar de manera que el pH de la mezcla esté com-
prendido entre 1,5 y 4 aproximadamente.

15 14. Un procedimiento según las reivindicaciones ante-
riores, que consiste en:

20 A. mezclar una solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en ácido -
nitríco con una solución de un vanadato alcalino en una base -
acuosa seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potási-
co para precipitar un gel de vanadato de bismuto suspendido en
una solución que contiene un nitrato alcalino disuelto, donde
la relación molar de Bi^{3+} a VO_4^{3-} es alrededor de 1,00:1,00 a
1,1:1,00 y donde las normalidades de las soluciones ácida y bá-
sica se ajustan antes de mezclar de manera que el pH de la mez-
cla esté comprendido entre 1,5 y 11 aproximadamente;

25

1 B. ajustar el pH de la suspensión a 2,2-6,0 aproxima-
damente con una base acuosa seleccionada entre hidróxido sódico
co e hidróxido potásico si el pH es inferior a 2,2 aproximada-
mente o con un ácido seleccionado entre ácido nítrico y ácido
5 sulfúrico si el pH es superior a 6,0 aproximadamente;

C. separar el gel de la suspensión;

D. lavar el gel con agua;

E. calentar el gel en agua a unos 60-200°C durante -
más de unas 0,2 horas, ajustando el pH de la suspensión, si es
10 necesario, a 2,2-6,0 aproximadamente con una base acuosa selec-
cionada entre hidróxido sódico e hidróxido potásico si el pH -
es inferior a 2,2 aproximadamente o con un ácido seleccionado -
entre ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, áci-
do sulfúrico o ácido fosfórico si el pH es superior a 6,0, para
15 convertirlo en un pigmento de vanadato de bismuto monoclinico y

F. filtrar, lavar y secar el pigmento.

15. Un procedimiento según la Reivindicación 14, donde -
la cantidad de nitrato alcalino retenida en el gel es inferior
al 10%, calculada sobre el rendimiento teórico de vanadato de -
20 bismuto.

16. Un procedimiento según la Reivindicación 15, donde -
la relación molar de Bi^{3+} a VO_4^{3-} es alrededor de 1,00:1,00 a --
1,05:1,00.

25 17. Un procedimiento según la Reivindicación 15, donde -
el pH en la Etapa B se ajusta a 3,0-3,5 aproximadamente y se man

1 tiene el pH en 3,0-3,5 en la Etapa E.

18. Un procedimiento según la Reivindicación 15, donde el gel se calienta en agua a unos 90-100°C durante 1 a 2 horas aproximadamente.

5 19. Un procedimiento según la Reivindicación 15, donde las normalidades de las soluciones ácida y básica se ajustan antes de mezclar de manera que el pH de la mezcla esté comprendido entre 1,5 y 4 aproximadamente.

10 20. Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores que consiste en:

15 A. mezclar una solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en ácido nítrico con una solución de un vanadato alcalino en una base acuosa seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potásico para precipitar un gel de vanadato de bismuto suspendido en una solución que contiene un nitrato alcalino disuelto, donde la relación molar de Bi^{3+} a VO_4^{3-} es alrededor de 1,00:1,00 a 1,10:1,00 y donde las normalidades de las soluciones ácida y básica se ajustan antes de mezclar de manera que el pH de la mezcla esté comprendido entre 1,0 y 11,0 aproximadamente;

20 B. ajustar el pH de la suspensión a 2,2-6,0 aproximadamente con una base acuosa seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potásico si el pH es inferior a 2,2 aproximadamente o con un ácido seleccionado entre ácido nítrico y ácido sulfúrico si el pH es superior a 6,0 aproximadamente;

25 C. calentar la suspensión a unos 60-200°C durante -

1 unas 0,2 horas como mínimo, ajustando el pH de la suspensión,
si es necesario, a 2,2-6,0 aproximadamente con una base acuo-
sa seleccionada entre hidróxido sódico e hidróxido potásico -
si el pH es inferior a 2,2 aproximadamente o con un ácido se-
5 leccionado entre ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido —
bromhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico si el pH es su
perior a 6,0, para convertirla en un pigmento de vanadato de
bismuto monoclinico y

D. filtrar, lavar y secar el pigmento.

10 21. Un procedimiento según la Reivindicación 20, don-
de la relación molar de Bi^{3+} a VO_4^{3-} es alrededor de 1,00:1,00
a 1,05:1,00.

15 22. Un procedimiento según la Reivindicación 20, —
donde el pH en la Etapa B se ajusta a 3,0-3,5 aproximadamen-
te y se mantiene el pH en 3,0-3,5 en la Etapa C.

23. Un procedimiento según la Reivindicación 20, —
donde el gel se calienta en agua a unos 90-100°C durante 1 a
2 horas aproximadamente.

20 24. Un procedimiento según la Reivindicación 20, —
donde las normalidades de las soluciones ácida y básica se —
ajustan antes de mezclar de manera que el pH de la mezcla sea
alrededor de 1,5-4.

25 25. Se reivindica por último como objeto sobre el —
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN VANADATO DE BISMUTO —

1 MONOCLINICO PIGMENTARIO.

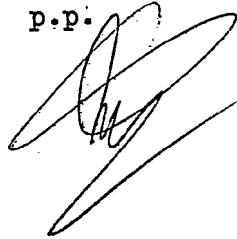
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la -
presente memoria descriptiva que consta de cuarenta y dos pá-
ginas mecanografiadas.

5

Madrid, 21 Junio 1.977

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25