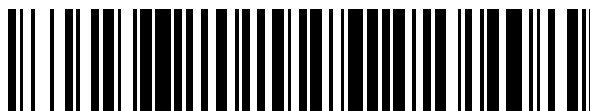


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 215**

51 Int. Cl.:

C01G 33/00 (2006.01)

C09C 1/04 (2006.01)

C01B 17/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2011** **E 11727369 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014** **EP 2580163**

54 Título: **Pigmentos de óxido de niobio y estaño sustituido**

30 Prioridad:

08.06.2010 US 352497 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.11.2014

73 Titular/es:

THE SHEPHERD COLOR COMPANY (100.0%)
4539 Dues Drive
Cincinnati, OH 45246, US

72 Inventor/es:

BOOCOCK, SIMON, K.

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 522 215 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 óxido de niobio y estaño sustituido

5 Sector de la técnica

Los pigmentos amarillo-naranja y amarillo estables a alta temperatura son muy valorados. Los pigmentos con elevada cromaticidad y estabilidad de temperatura que poseen características de color requeridas se han preparado de manera tradicional a partir de sulfuro de cadmio, sulfo-seleniuro de cadmio o sulfo-seleniuros de cadmio sustituidos.

Estado de la técnica

Debido a cuestiones normativas el uso de estos pigmentos que contienen cadmio descritos anteriormente se ha ido limitando cada vez más en el comercio. De este modo, existe una necesidad de sustitutos que cumplan las características de color de los pigmentos de CdS y CdS-Se sin depender de cadmio.

Formalmente, el pirocloro de niobio es $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. El uso de esta clase general de compuesto como pigmento o colorante para sustituir pigmentos de sulfuro o sulfo-seleniuro de cadmio se propone y se divulga en la patente de Estados Unidos N° 7.594.961.

La divulgación de la patente anteriormente referenciada contempla la preparación de pirocloro puro, $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Adicionalmente, la aplicación de referencia postula los pigmentos en los cuales se usa sulfuro de estaño en lugar de óxido estannoso en la síntesis del pigmento terminado. Finalmente, la patente referenciada postula la sustitución de los átomos de niobio pentavalentes con otros metales de transición que pueden exhibir un estado de valencia elevado, tal como tungsteno o molibdeno en forma de MoO_3 o WO_3 . Se pretende que estas sustituciones modifiquen el color de los pigmentos producidos.

Todas las síntesis descritas en la patente referenciada anteriormente se llevaron a cabo bien en un tubo sellado o bien en condiciones de atmósfera controlada. A pesar de dicha precaución, se requiere una etapa de lavado ácido del producto inicial para dar lugar a un pigmento limpio y vibrante. Este lavado ácido requiere bien óxido estannoso que no ha reaccionado o bien estaño metálico.

Objeto de la invención

Un pigmento inorgánico que comprende estaño; un metal divalente; niobio; y un oxisulfuro, un oxiseleniuro u oxisulfoseleniuro.

Descripción de las figuras

Los dibujos adjuntos, que se incorporan y constituyen una parte de la presente memoria descriptiva, ilustran realizaciones, y junto con la descripción general proporcionada anteriormente, y la descripción detallada de las realizaciones que se proporcionan a continuación, sirven para explicar los principios de la presente divulgación.

La FIGURA 1 es un espectro UV-visible para los ejemplos 1-6 cuando se imprimen los pigmentos sobre tarjetas Leneta de una pintura acrílica de vehículo.

La FIGURA 2 es un diagrama de Remisión de Kubelka para los ejemplos 1-6 cuando se imprimen los pigmentos sobre tarjetas Leneta de una pintura acrílica de vehículo.

La FIGURA 3 es un patrón de difracción de rayos-x en polvo para el ejemplo 2.

La FIGURA 4 es un patrón de difracción de rayos-x en polvo para el ejemplo 4.

La FIGURA 5 es un patrón de difracción de rayos-x en polvo para el ejemplo 11.

Descripción detallada de la invención

Los pigmentos inorgánicos basados en óxido de niobio o niobio y estaño se pueden sustituir en la ubicación del átomo de estaño en la estructura para ajustar el color o mejorar la facilidad de síntesis.

El óxido estannoso, tras descomposición térmica, da lugar a un metal de estaño (junto con una proporción equimolar de óxido estannico). Se sabe que la temperatura a la cual tiene lugar dicha descomposición es tan baja como 300 °C cuando se calienta óxido estannoso de forma independiente de otros componentes. Cuando se calcina óxido estannoso con otros óxidos con el objetivo de obtener un nuevo óxido metálico mixto, tal como pirocloro de niobio, $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, se establece una competición entre la difusión iónica de estado sólido deseada para dar lugar a una estructura de pirocloro y la descomposición no deseada del óxido estannoso - que da lugar a metal de estaño y óxido estannoso. Teniendo en cuenta la inestabilidad reconocida del óxido estannoso a temperaturas bastante por debajo de las que se demandan para sinterizar las fases de óxido metálico mixto, cabe esperar la etapa de lavado ácido (descrita en la patente de Estados Unidos N° 7.594.961) para retirar dicho contaminante. Dicha

descomposición daña la calidad del color producido de tres maneras. En primer lugar, el metal de estaño, si no se retira completamente producirá un pigmento de aspecto sucio y acromático. En segundo lugar, el pigmento requiere el lavado ácido que es comercialmente indeseable ya que añade costes al procesado del pigmento, al tiempo que reduce el rendimiento másico total. En tercer lugar, es probable que el pigmento se diluya en un sistema de un solo pigmento ya que contendrá trazas de óxido estannoso - que es, de la mejor manera, un agente de tinción.

La sustitución en el centro metálico divalente en pirocloro de $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ puede mejorar el color del pigmento derivado, controlar la aparición de absorbancia de manera esperada para un colorante de hueco de banda, reducir la temperatura de combustión demandada para completar la síntesis y eliminar el requisito de llevar a cabo un lavado ácido del producto calcinado para eliminar los contaminantes tales como estaño metálico.

Mientras que se han preparado otros pigmentos similares a $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (patente de Estados Unidos N° 7.594.961), no se han realizado sustituciones en el sitio divalente de la estructura de pirocloro. Adicionalmente, en sus métodos de preparación el pigmento no se aborda el impacto sobre el color de la presencia de Sn(IV) en la estructura.

De acuerdo con la invención, el pigmento inorgánico comprende estaño; un metal divalente; niobio; y un oxisulfuro, un oxiseleniuro o oxisulfo-seleniuro.

En una realización, los pigmentos que tienen fórmula empírica: $\text{M}_2\text{Nb}_2\text{Z}_7\cdot\text{XMNb}_2\text{Z}_6$ en la que M comprende estaño y un metal divalente; en la que el metal divalente comprende cinc; Z comprende oxígeno y bien azufre, selenio o una mezcla de azufre y selenio; y X varía de 0 a 100. En una realización, X puede ser de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,15; de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,25; de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,5; de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0; de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 10; de aproximadamente 10 a aproximadamente 50; o de aproximadamente 50 a aproximadamente 100. En la fórmula empírica $\text{M}_2\text{Nb}_2\text{Z}_7\cdot\text{XMNb}_2\text{Z}_6$, X es un coeficiente. Cuando X es 50 la fórmula empírica es $\text{M}_2\text{Nb}_2\text{Z}_7\cdot 50\text{MNb}_2\text{Z}_6$. Cuando X es 0,1 la fórmula empírica es $\text{M}_2\text{Nb}_2\text{Z}_7\cdot 0,1\text{MNb}_2\text{Z}_6$, que es equivalente a $10\text{M}_2\text{Nb}_2\text{Z}_7\cdot\text{MNb}_2\text{Z}_6$.

Los metales divalentes son aquellos en los cuales el estado de oxidación común o más estable es +2, tales como cinc, estaño, cobalto, manganeso, hierro, calcio y magnesio. Los metales con estados de oxidación comunes o estados de oxidación estables que no son +2 no son metales divalentes, tales como tungsteno y molibdeno.

El metal divalente comprende cinc. La proporción de estaño con respecto a cinc puede variar de aproximadamente 10 a 1; a aproximadamente 1 a 10. En una realización, la proporción de estaño con respecto a cinc es de aproximadamente 4 a 1; de aproximadamente 3 a 1; de aproximadamente 2 a 1; de aproximadamente 1 a 1; de aproximadamente 1 a 2; de aproximadamente 1 a 3; o de aproximadamente 1 a 4.

El aumento de la producción de sustituyente de metal divalente empleado, en lugar de un equivalente molar de óxido estannoso, tiende a modificar el color de manera uniforme desde un tono naranja hasta un tono amarillo. En una realización, los metales divalentes incluyen metales alcalinotérreos o metales de transición.

En una realización, el óxido de estaño puede sustituirse parcialmente por sulfuro de cinc o seleniuro de cinc. Esta sustitución puede rebajar la temperatura de síntesis en al menos 100 °C desde aproximadamente 1000 °C hasta aproximadamente 850 °C. Esto también libera el pigmento del requisito de que se encuentre limpio de óxido estannoso que no haya reaccionado o estaño metálico por medio de extracción ácida.

En una realización, se puede sustituir el pigmento por metales diferentes de cinc en el sitio divalente "A" en este pirocloro de $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, o estructura de foordita AB_2O_6 . Esto se puede conseguir con o sin sulfuro de cinc para rebajar el comienzo de la reacción.

Los pigmentos con proporciones más elevadas de selenio en comparación con azufre tienden a tener colores que se desplazan desde un tono más amarillo hasta un tono más naranja.

Los compuestos con valores bajos de X tienen la estructura de un compuesto de pirocloro. A valores elevados de X, mayores de aproximadamente 1, la estructura dominante adoptada puede ser la de una foordita, SnNb_2O_6 . En una realización X es 0, de manera que la fórmula empírica para el pigmento es $\text{M}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. En otra realización X es 0, M comprende estaño y cinc, y Z comprende azufre y oxígeno de manera que la proporción de $\text{ZnS}:\text{SnO}$ está entre 0,04:1,96 y 0,20:1,80.

En una realización, el pigmento tiene la fórmula empírica: MNb_2Z_6 en la que M comprende estaño y un metal divalente; en la que el metal divalente comprende cinc; y Z comprende oxígeno y bien azufre, selenio o una mezcla de azufre y selenio. En otra realización, el pigmento tiene la fórmula empírica: MNb_2Z_6 , en la que M consiste en estaño y cinc; y Z comprende oxígeno y bien azufre, selenio o una mezcla de azufre y selenio.

Los pigmentos inorgánicos se pueden sintetizar creando una mezcla de óxidos metálicos y mezclándola de forma intensa. Se calienta la mezcla bajo un gas inerte desde aproximadamente 850 °C hasta aproximadamente 1000 °C.

Se puede medir el color del pigmento como sistema de pigmento único acrílico usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 10. En una realización, el color del sistema acrílico de pigmento único tiene un L^* de aproximadamente 73,7 hasta aproximadamente 82,8, un a^* de aproximadamente 4,9 a aproximadamente 21,1, y un b^* de aproximadamente 72 a aproximadamente 84,7. En otra realización, el sistema de pigmento único tiene un L^* de aproximadamente 77,1 a aproximadamente 78,5, un a^* de aproximadamente 8,0 a aproximadamente 16,5 y un b^* de aproximadamente 76,6 a aproximadamente 79,5. En otra realización, el sistema acrílico de pigmento único tiene un L^* de aproximadamente 77,1 a aproximadamente 78, un a^* de aproximadamente 8,0 a aproximadamente 16,5 y un b^* de aproximadamente 76,6 a aproximadamente 78,8.

La estructura del cristal del pigmento inorgánico tiene un efecto sobre el color producido por el pigmento. En una realización, el pigmento inorgánico se caracteriza por un patrón de difracción de rayos-X en forma de polvo que comprende distancias interplanares d de aproximadamente 3,095 angstrom, 3,056 angstrom, 2,841 angstrom, 2,645 angstrom, 1,871 angstrom, 1,677 angstrom y 1,596 angstrom. En otra realización, el pigmento inorgánico se caracteriza por un patrón de difracción de rayos-X en forma de polvo que comprende distancias interplanares d de aproximadamente 3,584 angstrom, 3,066 angstrom, 2,836 angstrom, 2,779 angstrom, 2,434 angstrom y 1,910 angstrom. En otra realización, el pigmento inorgánico se caracteriza por un patrón de difracción de rayos-X en forma de polvo que comprende distancias interplanares d de aproximadamente 3,056 angstrom, 2,647 angstrom, 1,872 angstrom y 1,596 angstrom.

En una realización, el proceso de preparación de los pigmentos no requiere un lavado ácido para retirar los contaminantes de la descomposición de óxido estannoso.

Se pueden usar los pigmentos inorgánicos en muchas aplicaciones tales como revestimientos, o plásticos coloreados tales como planchas de vinilo. Una propiedad deseable de estas aplicaciones es la elevada reflexión IR exhibida por los pigmentos. Esta propiedad permite que los pigmentos desarrollen el color deseado en el intervalo visible, al tiempo que reflejan una gran cantidad de radiación IR fuera de este intervalo visible. Esto significa que la superficie de los objetos coloreados con los presentes pigmentos reflectantes de IR permanece más fría bajo la radiación solar que la que no está coloreada con los pigmentos reflectantes de IR. Las propiedades reflectantes de los pigmentos inorgánicos pueden ser más elevadas a longitudes de onda IR (mayores de 700 nm) en comparación con las longitudes de onda visibles (400-700 nm). Se puede medir la reflectancia infrarroja sobre el pigmento inorgánico en forma de polvo sometido a compresión usando un instrumento de esfera integradora de acuerdo con ASTM E903-96. En una realización, la reflectancia IR es mayor de aproximadamente un 50 %, 60 %, 70 % o 80 %, de media a lo largo de toda la región de 700 nm a 2500 nm.

Ejemplo 1

Se prepara una mezcla íntima de óxido estannoso, óxido de niobio y sulfuro de cinc usando un mezclador de homogeneización intensiva en proporciones molares de 1,5, 1, 0,5. El lote de materia prima se introduce en cápsulas de alúmina de parte superior abierta y se someten a combustión haciendo fluir un gas inerte (ya sea nitrógeno o argón) o a aproximadamente 850 °C, 1565 °F. El producto resultante es un polvo uniforme de color amarillo con un tono naranja.

Ejemplo 2

Se prepara una mezcla íntima de óxido estannoso, óxido de niobio y sulfuro de cinc usando un mezclador de homogeneización intensiva en proporciones molares de 1,3, 1, 0,7. El lote de materia prima producido de este modo se introduce en cápsulas de alúmina de parte superior abierta y se someten a combustión haciendo fluir un gas inerte (ya sea nitrógeno o argón) a aproximadamente 850 °C, 1565 °F. El producto resultante es un polvo uniforme de color amarillo con un tono ligeramente naranja.

Ejemplo 3

Se prepara una mezcla íntima de óxido estannoso, óxido de niobio y sulfuro de cinc usando un mezclador de homogeneización intensiva en proporciones molares de 1,0, 1, 1,0. El lote de materia prima producido de este modo se introduce en cápsulas de alúmina de parte superior abierta y se someten a combustión haciendo fluir un gas inerte (ya sea nitrógeno o argón) a aproximadamente 850 °C, 1565 °F. El producto resultante es un polvo uniforme de color amarillo.

Ejemplo 4

Se prepara una mezcla íntima de óxido estannoso, óxido de niobio, sulfuro de cinc y seleniuro de cinc usando un mezclador de homogeneización intensiva en proporciones molares de 0,375, 0,25, 0,0765, 0,0485. El lote de materia prima producido de este modo se introduce en cápsulas de alúmina de parte superior abierta y se someten a combustión haciendo fluir un gas inerte (ya sea nitrógeno o argón) a aproximadamente 850 °C, 1565 °F. El producto resultante es un polvo uniforme de color amarillo con un tono naranja.

Ejemplo 5

Se prepara una mezcla íntima de óxido estannoso, óxido de niobio y seleniuro de cinc usando un mezclador de homogeneización intensiva en proporciones molares de 0,375, 0,25, 0,125. El lote de materia prima producido de este modo se introduce en cápsulas de alúmina de parte superior abierta y se someten a combustión haciendo fluir un gas inerte (ya sea nitrógeno o argón) a aproximadamente 850 °C, 1565 °F. El producto resultante es un polvo uniforme de color amarillo con un marcado tono naranja.

Ejemplo 6

Se prepara una mezcla íntima de óxido estannoso y óxido de niobio usando un mezclador de homogeneización intensiva en proporciones molares de 0,5, 0,25. El lote de materia prima producido de este modo se introduce en cápsulas de alúmina de parte superior abierta y se someten a combustión haciendo fluir un gas inerte (ya sea nitrógeno o argón) a aproximadamente 850 °C, 1565 °F. El producto resultante es un polvo de color amarillo con sombras muy verdes indicativo de reacción completa.

Ejemplo 7

Se prepara una mezcla íntima de óxido estannoso y óxido de niobio usando un mezclador de homogeneización intensiva en proporciones molares de 0,5, 0,25. El lote de materia prima producido de este modo se introduce en cápsulas de alúmina de parte superior abierta y se someten a combustión haciendo fluir un gas inerte (ya sea nitrógeno o argón) a aproximadamente 1050 °C, 1925 °F. El producto resultante es un polvo uniforme de color amarillo.

Ejemplo 8

Se prepara una mezcla íntima de óxido estannoso, óxido de niobio, sulfuro de cinc y carbonato de manganeso en proporciones molares de 0,465, 0,25, 0,015 y 0,02. Se calcina el lote de materia prima como en el Ejemplo 1 para dar lugar a un polvo amarillo con tono naranja.

Ejemplo 9

Se prepara una mezcla íntima de óxido estannoso, óxido de niobio, sulfuro de cinc y carbonato de cobalto en proporciones molares de 0,465, 0,25, 0,015 y 0,02. Se calcina el lote de materia prima como en el Ejemplo 1 para dar lugar a un polvo amarillo de un tono más verde que en el Ejemplo 8.

Ejemplo 10

Se muelen de forma fina los productos de los Ejemplos 1 a 5 y Ejemplo 7 y se introducen en un vehículo de pintura acrílica. A continuación, se muestra el color resultante en el sistema de pigmento único, y la reducción (4:1) con TiO₂. Se produjeron muestras de sistemas de pigmento único introduciendo 21,9 g de pigmento en 39,6 gramos de una disolución de resina acrílica modificada (46,6 % en peso de resina). Se crearon muestras de tinta por medio de mezcla cruzada con proporciones apropiadas de 1 parte de esmalte coloreado, preparado como anteriormente, con 4 partes de una pintura acrílica blanca creada de forma similar en la que todo el pigmento fue dióxido de titanio. Se prepararon tarjetas de color extrayendo los esmaltes usando un medidor Bird 10-mil, permitiendo el secado al aire durante 30 minutos, y el posterior secado final a 125 °F (51,6 °C) durante 45 minutos. Se presentan los datos de color a continuación en el espacio de color CIELAB, (iluminante D65) usando un observador de dos grados, preparados obre un instrumento MacBeth Color-Eye 7000 con esfera integradora con reflectancia especular incluida.

Datos del Sistema de Pigmento Único

Muestra	L*	a*	b*	C*	h°	Temperatura de Combustión	{ZnS+ZnSe}
Ejemplo 6	78,29	0,69	75,21	75,22	89,48	850 °C	0
Ejemplo 1	79,89	13,04	80,58	81,63	80,81	850 °C	0,25
Ejemplo 2	81,6	8,44	82,44	82,87	84,15	850 °C	0,33
Ejemplo 3	82,82	4,9	84,69	84,83	86,69	850 °C	0,5
Ejemplo 4	76,67	18,11	75,93	78,06	76,58	850 °C	0,25
Ejemplo 5	73,68	21,14	72	75,04	73,64	850 °C	0,25
Ejemplo 7	79,34	9,52	81,85	82,4	83,37	1050 °C	0

Datos de Tinte							
Muestra	L*	a*	b*	C*	h°	Temperatura de Combustión	{ZnS+ZnSe}
Ejemplo 6	88,68	-3,69	42,75	42,91	94,94	850 °C	0
Ejemplo 1	89,68	1,97	44,62	44,67	87,48	850 °C	0,25
Ejemplo 2	90,85	-0,74	45,32	45,33	90,94	850 °C	0,33
Ejemplo 3	92,7	-1,97	36,68	36,73	93,08	850 °C	0,5
Ejemplo 4	88,44	4,81	40,68	40,96	83,25	850 °C	0,25
Ejemplo 5	86,88	6,82	37,18	37,8	79,6	850 °C	0,25
Ejemplo 7	91,72	0,67	30,93	30,94	88,76	1050 °C	0

A medida que aumenta ZnS desde el Ejemplo 6 hasta el Ejemplo 3 mejora el amarilleo del producto y disminuye el enrojecimiento (a*). A medida que aumenta la carga de selenio desde ejemplo 3 hasta 4 y posteriormente 5 aumenta el enrojecimiento de la muestra, mientras que disminuye el tono amarillo (b*). Esta tendencia también se puede observar en el comienzo del Espectro UV-Visible para los mismos ejemplos cuando los pigmentos se imprimen sobre tarjetas Leneta de un vehículo de pintura acrílica.

Ejemplo 11

Se prepara una mezcla íntima de óxido estannoso, óxido de niobio y sulfuro de cinc usando un mezclador de homogeneización intensiva en proporciones molares de 1,9, 1, 0,1. El lote de materia prima producido de este modo se introduce en cápsulas de alúmina de parte superior abierta y se someten a combustión haciendo fluir un gas inerte (ya sea nitrógeno o argón) a o entre aproximadamente 850 °C, 1565 °F y 1000 °C, 1832 °F. El producto resultante es un polvo uniforme de color amarillo con un tono naranja intenso.

Ejemplo 12

Se preparan diversas mezclas íntimas de óxido estannoso, óxido de niobio y sulfuro de cinc usando un mezclador de homogeneización intensiva con proporciones molares crecientes de ZnS:SnO. Las proporciones molares de ZnS:SnO fueron desde 0,04:1,96 hasta 0,30:1,70. Las proporciones de estos componentes con respecto a óxido de niobio fueron estequiométricas para un pirocloro de $A_2B_2X_7$. Se calcinaron los lotes de materias primas de la manera anteriormente descrita. Los productos resultantes estuvieron completamente libres de impurezas de estaño, tal y como viene determinado por TGA-DSC y cualesquiera impurezas metálicas de estaño y de óxido estannoso como viene determinado por medio de difracción de rayo-x en forma de polvo. Los productos de este ejemplo exhiben una fase individual de pirocloro en su patrón de difracción de rayos-x en polvo para proporciones de ZnS:SnO entre 0,04:1,96 y 0,20:1,80. El sub-conjunto de dichos productos exhibe cambios uniformes en los coordinados de color observados que se equilibran con la impurificación de ZnS creciente en la estructura del pirocloro lo que muestra un matiz rojo mayor y mejoras en el sistema único de pigmento amarillo. A las proporciones molares de ZnS:SnO de 0,25:1,75 y anteriores, el matiz rojo no mejora más, mientras que el tono amarillo continua desarrollando intensidad. Este sub-conjunto de productos exhibe trazas de foordita junto con el pirocloro (como fase dominante) en sus patrones de difracción de rayos-x en forma de polvo.

Datos del Ejemplo 12 del Sistema de Pigmento Único Acrílico				
Muestra	L*	a*	b*	Proporción molar Zn:Sn
a	77,16	8,01	76,57	0,04:1,96
b	77,11	11,4	77,13	0,06:1,94
c	77,73	14,35	78,43	0,08:1,92
d	77,63	15,89	78,56	0,1:1,90
e	77,75	16,53	78,78	0,15:1,85
f	77,95	16,41	78,68	0,20:1,80
g	78,39	15,58	79,36	0,25:1,75
h	78,42	15,4	79,45	0,30:1,70

Datos del Ejemplo 12 de Tinte Acrílico				
Muestra	L*	a*	b*	Proporción molar Zn:Sn
a	89,07	-0,12	38,84	0,04:1,96
b	89,06	1,55	38,99	0,06:1,94
c	89,33	2,96	38,88	0,08:1,92
d	89,31	3,63	38,43	0,1:1,90
e	89,15	4,11	38,71	0,15:1,85
f	89,06	4,23	39,29	0,20:1,80
g	89,48	3,47	38,94	0,25:1,75
h	89,58	3,2	39,1	0,30:1,70

REIVINDICACIONES

1. Un pigmento inorgánico que comprende estaño; un metal divalente; niobio; y un oxisulfuro, un oxiseleniuro u oxisulfoseleniuro; en el que el pigmento tiene la fórmula empírica:



en la que M comprende estaño y un metal divalente; en la que el metal divalente comprende Zn; Z comprende oxígeno y bien azufre, selenio, o una mezcla de azufre y selenio; y X varía de 0 a 100; preferentemente en la que X es 0.

2. El pigmento de la reivindicación 1, en el que M consiste en Sn y Zn; preferentemente en el que X es 0.

3. El pigmento de la reivindicación 1, en el que X es 0 y Z comprende azufre y oxígeno de manera que la proporción de ZnS:SnO está entre 0,04:1,96 y 0,20:1,80.

4. El pigmento de la reivindicación 1, en el que M comprende adicionalmente al menos un metal alcalinotérreo.

5. El pigmento de la reivindicación 1, en el que M comprende adicionalmente al menos un metal de transición.

6. El pigmento de la reivindicación 1, en el que el pigmento tiene una estructura de pirocloro.

7. El pigmento de la reivindicación 1, en el que el pigmento tiene una estructura de foordita.

8. El pigmento de la reivindicación 1, en el que el color de un sistema de pigmento único acrílico del pigmento tiene un L* de 73,7 a 82,8, un a* de 4,9 a 21,1 y un b* de 72 a 84,7; preferentemente el color del sistema de pigmento único acrílico tiene un L* de 77,1 a 78,4, un a* de 8,0 a 16,5 y un b* de 76,6 a 79,5; más preferentemente el color del sistema de pigmento único acrílico tiene un L* de 77,1 a 78, un a* de 8,0 a 16,5 y un b* de 76,6 a 78,8.

9. El pigmento de la reivindicación 1, **caracterizado por** un patrón de difracción de rayos-x en polvo que comprende distancias interplanares d de aproximadamente 3,095 angstrom, 3,056 angstrom, 2,841 angstrom, 2,645 angstrom, 1,871 angstrom, 1,677 angstrom y 1,596 angstrom.

10. El pigmento de la reivindicación 1, **caracterizado por** un patrón de difracción de rayos-x en polvo que comprende distancias interplanares d de aproximadamente 3,584 angstrom, 3,066 angstrom, 2,836 angstrom, 2,779 angstrom, 2,434 angstrom y 1,910 angstrom.

11. El pigmento de la reivindicación 1, **caracterizado por** un patrón de difracción de rayos-x en polvo que comprende distancias interplanares d de aproximadamente 3,056 angstrom, 2,647 angstrom, 1,872 angstrom y 1,596 angstrom.

12. El pigmento de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una reflectancia infrarroja, medida sobre polvos secos sometidos a compresión usando un instrumento de esfera integradora, de acuerdo con ASTM E903-96, mayor del 70 % de media a lo largo de toda la región desde 700 nm hasta 2500 nm.

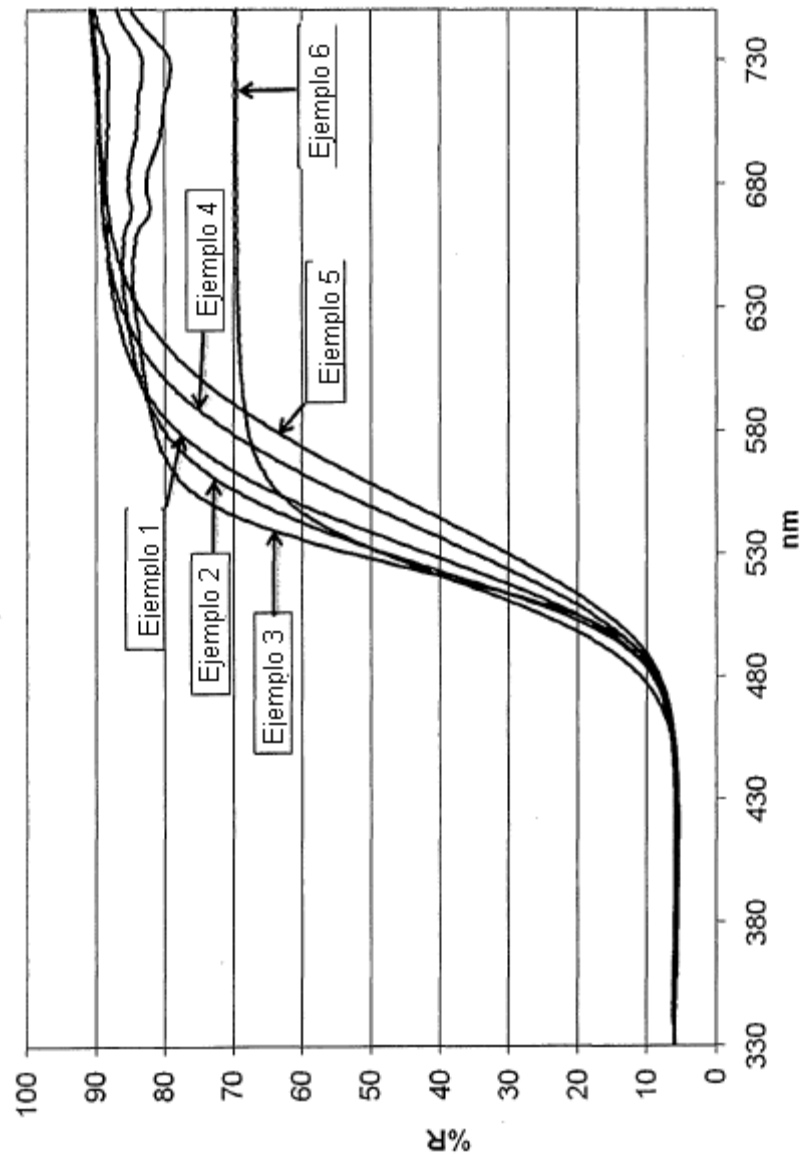


Figura 1

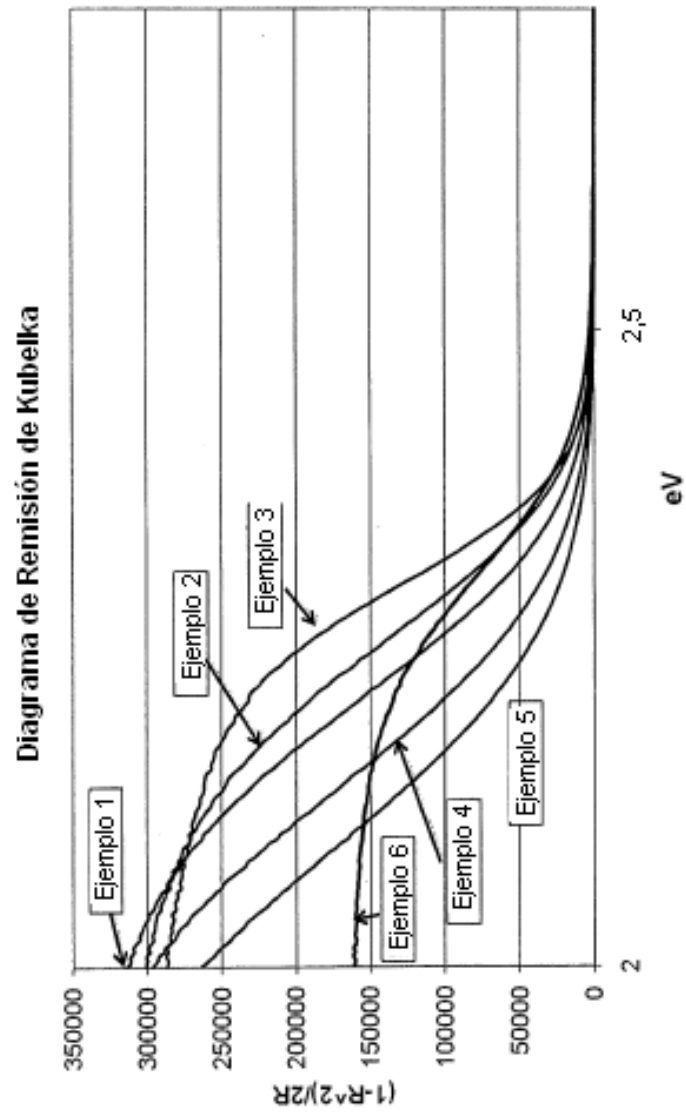


Figura 2

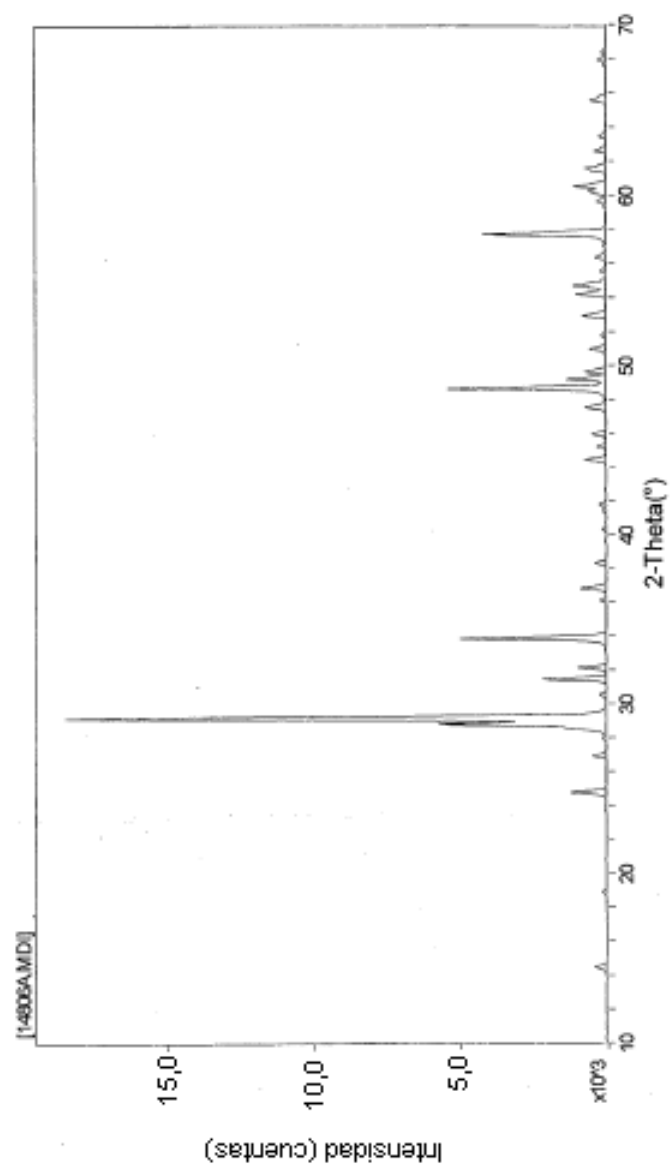


Figura 3: Ejemplo 2

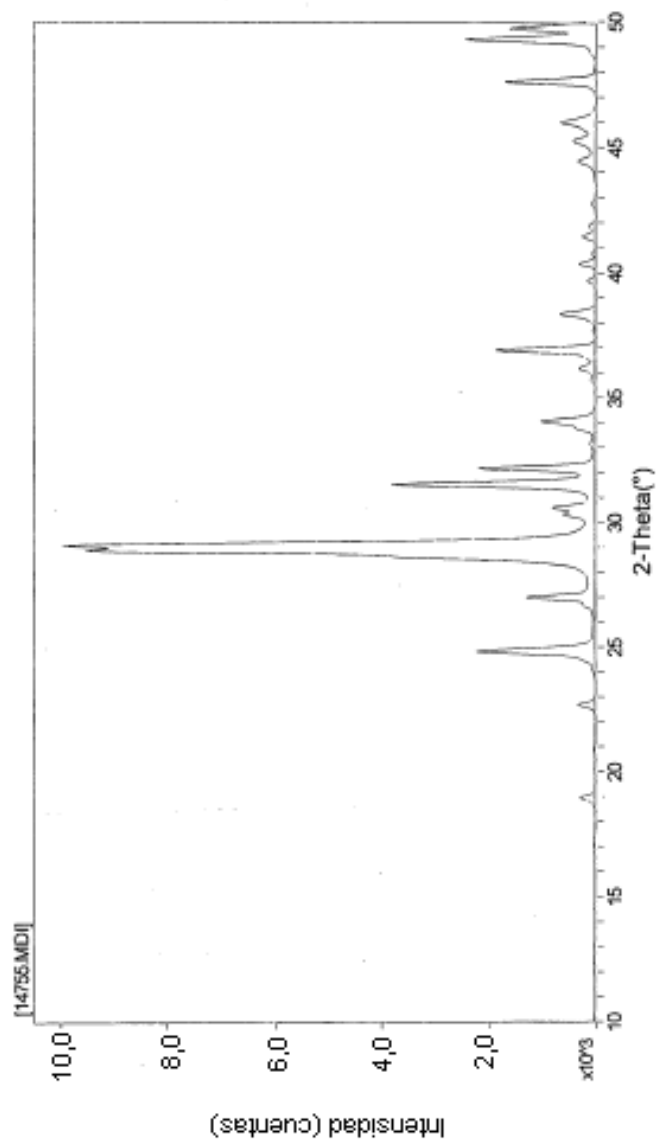


Figura 4: Ejemplo 4

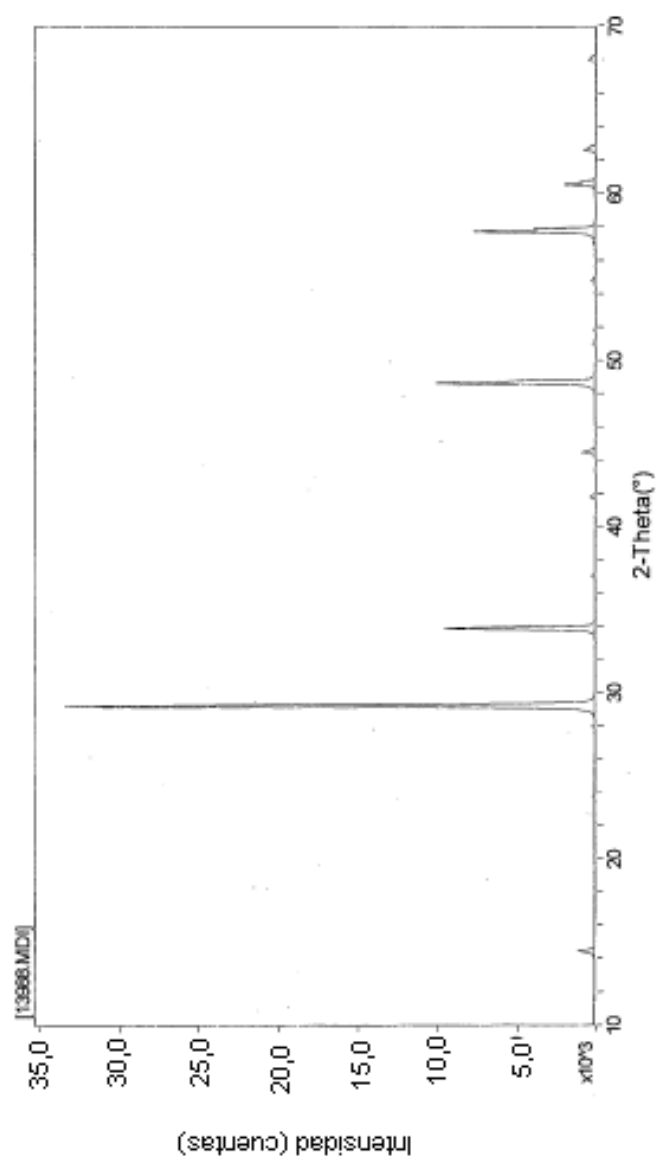


Figura 5: Ejemplo 11