

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 347**

21 Número de solicitud: 201730455

51 Int. Cl.:

C09C 1/34 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

29.03.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.06.2017

Fecha de la concesión:

14.03.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

21.03.2018

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT JAUME I (100.0%)
Av. De Vicent Sos Baynat, s/n
12006 Castellón de la Plana (Castellón) ES**

72 Inventor/es:

**MONRÓS TOMÁS, Guillermo;
GARGORI GARCÍA, Carina;
LLUSAR VICENT, Mario Ignacio y
ESTEVE CANO, Vicente José**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **COMPUESTO BASADO EN ESTRUCTURA CRISTALINA DE SCHEELITA, COMPOSICIÓN QUE LO COMPRENDE Y USO DEL MISMO**

57 Resumen:

Compuesto basado en estructura cristalina de Scheelita, composición que lo comprende y uso del mismo

Compuesto basado en la estructura cristalina de Scheelita de fórmula $\text{CaM}_y\text{W}_z\text{L}_c\text{S}_d\text{O}_4 \cdot e\text{RO}_2 \cdot f\text{DO}_2$, donde M es un catión de un metal cromóforo seleccionado entre cromo, hierro y manganeso, L es un catión de un elemento seleccionado entre ytrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio y europio, S es un catión de un metal sensibilizador seleccionado entre silicio, antimonio, circonio, titanio, aluminio, molibdeno, vanadio y níquel, R es un catión tetravalente de un elemento seleccionado de entre titanio, circonio o estaño, D es un catión tetravalente de silicio donde la suma de y , z , c , y d es igual a 1. La invención también se refiere a composiciones que comprenden dicho compuesto y a sus usos de los mismos como pigmentos y/o fotocatalizadores, Asimismo, los compuestos presentan un alto índice de reflexión solar SRI para cada gama de color.

ES 2 616 347 B1

COMPUESTO BASADO EN ESTRUCTURA CRISTALINA DE SCHEELITA,
COMPOSICIÓN QUE LO COMPRENDE Y USO DEL MISMO

DESCRIPCIÓN

5

La presente invención se refiere a compuestos basados en la estructura cristalina de Scheelita con altos valores de índice de reflexión solar (en adelante SRI, del inglés *Solar Reflectance Index*) con alta capacidad de tinción, alta durabilidad y alta opacidad. Asimismo, la presente invención se refiere a composiciones que comprenden dichos compuestos y el uso de los mismos como pigmentos para, por ejemplo, pinturas, vidrios y cerámicas, así como su uso como fotocatalizadores.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

Las pinturas se formulan normalmente con una combinación de pigmentos y cargas para lograr un poder de cobertura, capacidad de tinción, brillo, lustre, color y resistencia deseados.

15

Los pigmentos usados en pintura pueden incluir pigmentos orgánicos e inorgánicos, copos de pigmento, tintes insolubles y otra materia colorante duradera.

20

El dióxido de titanio se usa ampliamente en pinturas y recubrimientos para mejorar la luminosidad y opacidad, pero es un pigmento de imprimación caro. El dióxido de titanio destaca por su alto índice de refracción (2,73 para rutilo y 2,55 para anatasa) y presentar un blanco muy puro. La anatasa se utilizó a partir de 1918 como blanqueante y opacificante sustituyendo a los pigmentos tradicionales tóxicos basados en Zn, Sb o Pb como el blanco albayalde $(\text{PbCO}_3)_2\text{Pb}(\text{OH})_2$ o el blanco litopón (un coprecipitado equimolecular de BaSO_4 y ZnS).

25

La anatasa presenta muchas veces una potente capacidad fotocatalítica que disgrega y decolora a los polímeros. En 1940 el rutilo sustituyó a la anatasa como opacificante en pinturas por su mayor capacidad de dispersión de la luz, dado su mayor índice de refracción y, sobre todo, por no producir la disgregación y decoloración de los polímeros de las pinturas por su baja

30

capacidad fotocatalítica comparada con la anatasa. Además, la radiación ultravioleta del sol en el intervalo 300-350 nm, en conjunción con otros factores ambientales tales como el oxígeno, ozono y contaminantes industriales, producen la despolimerización de los plásticos por oxidación fotoquímica (fotolisis). Tanto anatasa como rutilo absorben la radiación ultravioleta de la luz solar protegiendo a las pinturas de su

35

degradación fotolítica (acción directa de la luz sobre los materiales), Sin embargo, la anatasa suele ser un potente fotocatalizador (degradación asociada a un efecto

catalítico diferente a la simple fotolisis) y las pinturas de base orgánica no quedarían protegidas con anatasa, a menos que se controle la fotocatalisis, permitiendo actuar sobre las moléculas que nos interesan destruir (contaminantes orgánicos tales como los compuestos orgánicos volátiles) y preservando las que nos interesa mantener (las moléculas de la resina orgánica base de la pintura en su caso), en lo que se denomina fotocatalisis selectiva.

El desarrollo de nuevos compuestos que presenten alta capacidad de pigmentación, así como actividad fotocatalítica, además altos valores de SRI, resultan de gran interés en el campo de los tintes y pigmentos.

10 Actualmente, no se conocen compuestos basados en estructura Scheelita que presenten estas características y que sean susceptibles de aplicación como pigmentos.

La Scheelita, de fórmula CaWO_4 , es la estructura de un mineral tetragonal, con grupo puntual $4/m$ y grupo espacial $I4_1/a$ siendo isoestructural con la fergusonita y la powellita. Su estructura ABO_4 se puede considerar derivada de la fluorita CaF_2 sustituyendo Ca por los cationes A y B en una proporción atómica 1:1, A ocupa un hueco dodecaédrico muy deformado y B presenta coordinación tetraédrica. Esta cristalografía hace apta a la estructura para disoluciones sólidas con fergusonita YNbO_4 , powellita CaMoO_4 , hubnerita MnWO_4 , ferberita FeWO_4 , stolzita PbWO_4 .

20 La Scheelita cumple las características necesarias para ser soporte de pigmentos:

- alta estabilidad tanto térmica como química frente a los vidriados cerámicos,
- alto índice de refracción, la Scheelita es birrefringente con valores $n_\omega = 1.918 - 1.921$ $n_\epsilon = 1.935 - 1.938$ similares al circón.
- estructura de baja simetría con entornos cristalinos distorsionados y capaces de

25 alojar cationes de valencia variable en disolución sólida.

La presente invención propone nuevos compuestos basados en la estructura cristalina de Scheelita que presentan alta capacidad de pigmentación o tinción, así como actividad fotocatalítica. Además, presentan altos valores de SRI, alta durabilidad y alta opacidad, lo que les hace excelentes candidatos para su aplicación en el campo de las pinturas sobre metal (como son las aplicadas sobre la carrocería de automóviles), sobre maderas de cualquier tipo, cementos, yeso y cualquier otro tipo de sustrato inorgánico.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

35 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto basado en la estructura cristalina de Scheelita de fórmula (I):



donde

M es un catión de un metal cromóforo seleccionado entre cromo, hierro y manganeso,

5 L es un catión de un elemento seleccionado entre ytrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio y europio,

S es un catión de un metal sensibilizador seleccionado entre silicio, antimonio, circonio, titanio, aluminio, molibdeno, vanadio y níquel,

10 R es un catión tetravalente de un elemento seleccionado de entre titanio, circonio y estaño,

D es un catión tetravalente de silicio

y tiene valores entre 0 y 0,2

z tiene valores entre 0,6 y 1,0

c tiene valores entre 0 y 0,3

15 d tiene valores entre 0 y 0,3

e tiene valores entre 0 y 0,3

f tiene valores entre 0 y 0,3

donde la suma de y, z, c, y d es igual a 1 y donde al menos uno de y, c, y d es distinto de cero.

20 El catión del metal cromóforo M, el catión L y el catión del metal sensibilizador S sustituyen a átomos de Wolframio (W) en la estructura cristalina de Scheelita.

En la presente invención, se entiende por catión cromóforo aquél que produce el color del material.

25 Los compuestos de fórmula (I) indicados anteriormente presentan preferiblemente una coloración amarilla en el caso de que y sea distinto de cero y blanco en el caso de que y sea cero.

Preferiblemente, los cationes del metal cromóforo son seleccionados de entre cromo (III), hierro (III) y manganeso (III). Más preferiblemente, el catión cromóforo es un catión de cromo (III).

30 Los cationes L seleccionados de un elemento seleccionado entre ytrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio y europio son agentes modificadores que alteran la red cristal, se integran en la estructura modificando el campo cristalino sobre el cromóforo y, por tanto, el color.

35 Preferiblemente, los cationes L son cationes trivalentes de ytrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio o europio. Más preferiblemente, el catión L es un catión de cerio (III).

Los cationes de metales sensibilizadores (S) aumentan la reflectividad en el infrarrojo. Por ejemplo, son sensibilizadores en todo el intervalo de longitud de onda (400-2500nm) el silicio, antimonio, circonio; en el intervalo bajo de longitudes de onda (400-1300 nm) el aluminio y el wolframio. El molibdeno es sensibilizador en el

5

intervalo alto de longitudes de onda (1300-2500 nm). Los cationes de metales sensibilizadores (S) son preferiblemente silicio (IV), antimonio (III), circonio (IV), titanio (IV), aluminio (III), molibdeno (VI), vanadio (V) y níquel(II). Más preferiblemente el catión de metal sensibilizador (S) es un catión de molibdeno (VI).

10

Los compuestos RO_2 y DO_2 modifican el "band gap" o saltos de banda del compuesto mejorando la capacidad fotocatalítica, los hay de primer nivel o pesados de alta carga (R=catión tetravalente de Ti, Zr, Sn) y de segundo nivel ligeros o de baja carga (D=catión tetravalente de Si).

En una realización de la invención, e y f son cero.

15

En otra realización de la invención, e y f son cero e y es distinto de cero. Preferiblemente y es 0,075 ó 0,1 y c , d , e y f son cero, o bien y es 0,075, d es 0.1 y c , e y f son cero.

En otra realización de la invención, y es cero. En una realización más preferida en la que y es cero, d es 0,1 y c , e y f son cero. En otra realización preferida en la que y es cero, c es 0,1 y d , e y f son cero. En otra realización preferida en la que y es cero, d y c son cero y e y f son 0,1.

20

Los compuestos de la presente invención se encuentran preferiblemente en forma de polvos micrométricos entre $2\mu\text{m}$ y $15\mu\text{m}$ de tamaño medio de partícula. Las medidas de tamaño se realizaron mediante microscopio electrónico y también con equipo de medida de distribución de tamaños de partículas mediante la difracción de rayo láser (modelo del equipo: Coulter LS).

25

También pueden encontrarse en forma de emulsión concentrada. En este caso, los polvos de compuesto estarían emulsionados en agua y un surfactante. Preferiblemente la emulsión en agua contiene entre el 30-45% en peso de polvo del compuesto y 0,2-0,7% en peso de surfactantes tales como alquilbencilamonio (ABA), hexametiltrimetilamonio (HTA) y dodecilsulfato sódico (SDS).

30

Los compuestos de la presente invención pueden obtenerse por el método cerámico (CE) partiendo de óxidos o carbonatos de los componentes de partida, que se homeogeneizan en un molino vía seca o húmeda, preferiblemente un molino de bolas.

35

También se puede utilizar la metodología MOD (del inglés, Metal Organic Decomposition) ((1) T. Blaudeck, H. Lang, R-R Baumann, *Concepts of metal-organic*

decomposition (MOD) silver inks for structured metallization by inkjet printing, MRS Online Proceeding Library Archive 1285:772 · June 2011 DOI: 10.1557/opl.2011.772

(2) C. Gargori, R. Galindo, S. Cerro, M. Llusar, A. Garcia, J. Badenes, G. Monrós, *Ceramic pigments based on chromium and vanadium doped CaTiO₃ perovskite obtained by Metal Organic Decomposition (MOD)*. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.

5

51(212)313-320, doi: 10.3989/cyv.432012. (3) B. Pal, M. Sharon, *Preparation of iron oxide thin film by metal organic deposition from Fe(III)-acetylacetonate: a study of photocatalytic properties*, Thin Solid Films, 379, 1–2 (2000) 83–88) en la que se parte

de sales solubles, preferentemente nitratos, que se disuelven en agua y se les añade un ácido policarboxílico como complejante.

10

La metodología general MOD para la preparación de 100 g de compuesto se describe a continuación:

- En su caso, disolución del CaCO₃ y WO₃ en 100 ml de HNO₃ 20% agregando lentamente dichos compuestos en forma de polvo sobre el ácido para formar las disoluciones nítricas (nitratos) correspondientes,

15

- adición de agua hasta 500 ml,

- adición del resto de elementos (cromóforos (M), elementos modificadores (L) y sensibilizadores (S)) que van a formar parte del compuesto en forma de nitratos,

- adición del ácido policarboxílico (ej. oxálico/cítrico) en relación molar

20

ácido:suma de cationes=0,25, 1, 1,5 ó 2,

- adición gota a gota de amoniaco al 17,5% hasta gelificación o pH 8,

- secado en estufa a 110°C,

- calcinación a 500°C/1h (carbonizado),

Para modular el valor de SRI y la tonalidad de la coloración se añaden cromóforos (M), elementos modificadores (L) y sensibilizadores (S). Los sensibilizadores aumentan la reflectividad NIR de la formulación.

25

El método convencional (CE) para preparar los compuestos de la presente invención se describe a continuación: los precursores óxidos de wolframio (WO₃), carbonato de calcio (CaCO₃) junto a los óxidos o sales precursoras de los cationes cromóforos (M),

30

modificadores (L) y sensibilizadores (S) que se consideren en la formulación se homogeneizan y mezclan vía seca en mezcladora o vía húmeda en molino de bolas añadiendo un 25-40% de agua. El polvo de la mezcla se seca en estufa en el caso de la vía húmeda y en todo caso se tamizan a 200 micrómetros.

A modo de ejemplo, como precursores de cromo se pueden utilizar Cr₂O₃ eskolaita o cualquier sal de cromo preferentemente nitrato. Como precursores de hierro se utiliza preferentemente Fe₂O₃ hematita o cualquier sal de hierro, preferentemente nitrato o

35

sulfato (sal de Mohr). Como precursor de manganeso se puede utilizar MnO_2 pirolusita o cualquier sal de manganeso, preferentemente nitrato.

Como precursores de los cationes L se utiliza el óxido o cualquier sal de ytrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio y europio, preferentemente nitratos.

5 Como precursores de cationes sensibilizadores S se puede utilizar : a) de todo el intervalo de longitud de onda, cuarzo, el óxido de antimonio III (Sb_2O_3), el óxido de circonio monoclinico (ZrO_2), la anatasa (TiO_2), b) de baja longitud de onda (400-1300 nm) el corindón Al_2O_3 y el óxido de wolframio WO_3 , o c) de alta longitud de onda (1300-2500 nm) los óxidos de molibdeno MoO_3 o cualquier sal de éstos, preferentemente nitrato.

Una vez obtenidas las mezclas (bien la mezcla carbonizada a $500^\circ C$ por la metodología MOD o la mezcla seca CE), éstas se calcinan en un horno con velocidades de calentamiento de $5-10^\circ C/min$ y se mantiene durante 2-5 horas (tiempo de retención t) a la temperatura de entre 900 y $1200^\circ C$ (temperatura de cocción T).

15 Una vez enfriado el horno en enfriamiento libre, los polvos se molturan en un molino hasta un tamaño medio de partícula entre $2\mu m$ - $15\mu m$. y si es necesario se lavan con agua hasta que no de reacción visual positiva al agregar a las aguas de lavado unas gotas de disolución de 1,5-difenilcarbazida en acetona (5 g/L) (se lavan hasta ausencia de Cr(VI) por detección visual de coloración violeta). El lavado es necesario para eliminar las sales solubles que puedan generarse en el calcinado y que no forman parte del compuesto.

En el caso de que el compuesto incluya modificadores RO_2 y DO_2 , éstos se añaden al calcinado obtenido y se mezclan en el molino para su homogeneización-molturación.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente, el compuesto está en una proporción del 5% en peso en la composición.

La composición que comprende el compuesto de fórmula (I) puede ser una composición polimérica, vítrea o cerámica. Preferiblemente, la composición es una pintura de base polimérica, por ejemplo, una pintura vinílica o acrílica.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del compuesto de fórmula (I)



donde

35 M es un catión de un metal cromóforo seleccionado entre cromo, hierro y manganeso,

L es un catión de un elemento seleccionado entre ytrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio y europio,

S es un catión de un metal sensibilizador seleccionado entre silicio, antimonio, circonio, titanio, aluminio, molibdeno, vanadio y níquel,

5 R es un catión tetravalente de un elemento seleccionado de entre titanio, circonio y estaño,

D es un catión tetravalente de silicio

y tiene valores entre 0 y 0,2

z tiene valores entre 0,6 y 1,0

10 c tiene valores entre 0 y 0,3

d tiene valores entre 0 y 0,3

e tiene valores entre 0 y 0,3

f tiene valores entre 0 y 0,3

donde la suma de y, z, c, y d es igual a 1

15 como pigmento y/o como fotocatalizador.

Preferiblemente, los compuestos de fórmula (I) se utilizan como pigmentos refrigerantes.

Tal y como se ha comentado anteriormente, el catión del metal cromóforo (M), el catión (L) y el catión del metal sensibilizador (S) sustituyen a átomos de Wolframio (W)
20 en la estructura cristalina de Scheelita.

Preferiblemente, los cationes del metal cromóforo son seleccionados de entre cromo (III), hierro (III) y manganeso (III). Más preferiblemente, el catión cromóforo es un catión de cromo (III).

Preferiblemente, los cationes L son cationes trivalentes de ytrio, lantano, cerio,
25 praseodimio, neodimio o europio.

Más preferiblemente, el catión L es un catión de cerio (III).

Los cationes de metales sensibilizadores (S) son preferiblemente silicio (IV), antimonio (III), circonio (IV), titanio (IV), aluminio (III), molibdeno (VI), vanadio (V) y níquel(II).
30 Más preferiblemente el catión de metal sensibilizador (S) es un catión de molibdeno (VI).

En una realización preferida en relación al uso del compuesto de fórmula (I), e y f son cero.

Los compuestos de fórmula (I) indicados anteriormente presentan preferiblemente una coloración amarilla en el caso de que y sea distinto de cero y blanco en el caso de que
35 y sea cero.

En una realización preferida de pigmentos amarillos, y es 0,075 o 0,1 y c , d , e y f son cero. En otra realización preferida de pigmentos amarillos, y es 0,0075, d es 0,1 y c , e y f son cero.

En una realización preferida de pigmentos blancos, d es 0,1 e y , c , e y f son cero.

5 En una realización preferida de pigmentos blancos, c es 0,1 e y , d , e y f son cero.

En otra realización preferida de pigmentos blancos, y , c y d son cero y e y f son 0,1.

Los compuestos de fórmula (I) usados como pigmentos y/o fotocatalizadores se encuentran preferiblemente en forma de polvos micrométricos entre 2 y 15 micrómetros de tamaño medio de partícula. También pueden encontrarse en forma de emulsión concentrada. En este caso, los polvos de compuesto estarían emulsionados en agua y un surfactante.

10

Los compuestos de fórmula (I) pueden a través de metodología MOD (del inglés, *Metal Organic Decomposition*) o por el método convencional cerámico (CE) utilizando mezclado mecánico como un molino de bolas tal y como se ha descrito anteriormente.

15

Los compuestos de fórmula (I) se utilizan preferiblemente como pigmentos en sustratos poliméricos tales como pinturas vinílicas o acrílicas, vidrio, esmalte, o cerámica. Estos pigmentos proporcionan color a la matriz o sustrato que los comprendan además de presentar un efecto fotocatalizador.

20

Los pigmentos son también preferiblemente fotocatalizadores. Por lo que los compuestos de fórmula (I) se pueden utilizar también como fotocatalizadores.

Los pigmentos descritos, preferentemente amarillos y blancos, basados en la estructura cristalina de Scheelita presentan alta capacidad colorante, altos valores de SRI para cada gama de color y capacidad fotocatalítica adecuadamente activados en vidrios y cerámica, lo que les confiere capacidad autolimpiante y de eliminación de contaminantes tales como compuestos orgánicos resistentes (azoderivados, por ejemplo) y óxidos de nitrógeno (NOx). En el caso de pinturas, los pigmentos activados presentan actividad fotocatalítica selectiva, preservando los polímeros de la pintura pero degradando los contaminantes del aire. En este sentido actúan degradando fotocatalíticamente a los compuestos orgánicos simples y protegiendo de la radiación UV a los polímeros (efecto bloqueante UV).

25

30

Los pigmentos que constituyen el objeto de la presente invención son pigmentos refrigerantes o fríos ("*cool pigments*") que presentan alta reflectividad en el infrarrojo cercano (NIR, 780-2500 nm), o de forma equivalente, de baja absorptividad en el NIR, lo que permite un ahorro significativo en la climatización de zonas cálidas, protegiendo el edificio con una envolvente de revestimiento de alta reflectividad a los rayos

35

infrarrojos. Al incidir la radiación solar sobre el techo y las paredes de un edificio, parte de la radiación es reflejada y parte es transferida al interior del edificio. Cuanta mayor sea esta transferencia y menor la reflejada, mayor es el coste energético para mantener fresco el edificio. En este sentido, los pigmentos blancos de base rutilo se ha utilizado como material refrigerante en techos de residencias, al presentar reflectancias del orden del 87%. Sin embargo, muchos propietarios prefieren techos no blancos por razones estéticas. Los pigmentos que se describen en esta invención se pueden obtener con coloraciones blanca o amarilla, preferentemente con alta reflectividad NIR y alto índice de reflectividad solar SRI.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1: Diagrama de difracción de rayos X del compuesto (pigmento) Amarillo-1 ($\text{CaCr}_{0,075}\text{W}_{0,925}\text{O}_4$).

FIG. 2: Espectro solar estándar de la *American Society for Testing and Materials* (ASTM G173-03, 2003).

FIG. 3: Espectro Vis-NIR (300-2500nm) del compuesto Amarillo -1 (los porcentajes indicados son en % en peso del pigmento en el material en cuestión): A) en forma de polvo; B) en pintura vinílica base incolora al 5%; C) en vidrio sodocálcico al 5%; D) en frita bicocción a 1050°C al 5%; E) en frita monoporosa 1080°C (temperatura de maduración) al 5%; F) en frita porcelánico 1180°C al 5%.

FIG. 4: Microfotografía por microscopia de barrido del compuesto Amarillo-1 en forma de polvo realizada con un microscopio electrónico de SEM (Scanning Electron Microscopy) Leo-440i de LEYCA con aumento X1000.

FIG. 5: Comparación de los espectros de reflectividad total Vis-NIR (350-2500 nm) de la realización Amarillo-1 con los de una tinta orgánica concentrada denominada en la figura como amarillo 12 (orgánico) (Colorante universal referencia del producto: 16261714, obtenida de Leroy Merlin España, S.L.).

FIG. 6 : Espectro Vis-NIR (300-2500nm) del compuesto Blanco-1 (CaWO_4) (los porcentajes indicados son en % en peso del pigmento en el material en cuestión): A)

en frita monoporosa (vidriado cerámico que madura a 1080°C) al 5% B) en gres porcelánico al 5%.

FIG. 7 : Espectro Vis-NIR (300-2500nm) del compuesto Blanco -3 ($\text{CaWO}_4 \cdot 0,1\text{ZrO}_2 \cdot 0,1\text{SiO}_2$) (los porcentajes indicados son en % en peso del pigmento en el material en cuestión): A) en frita Monoporosa al 5% B) en gres porcelánico al 5%.

FIG. 8 : Microfotografía por microscopia de barrido del Blanco-1 en esmalte microporoso realizada con un microscopio electrónico de SEM (Scanning Electron Microscopy) Leo-440i de LEYCA con aumento X5000.

10

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del compuesto de la invención.

Ejemplo 1: Preparación de pigmentos amarillos y blancos.

15 Mediante la técnica convencional (CE) descrita anteriormente, se elaboraron los siguientes pigmentos: amarillo-1, amarillo-2, amarillo-3, amarillo-4, amarillo-5, blanco-1, blanco-2 y blanco-3 mostrados en la Tabla 1. El compuesto amarillo-6 fue preparado por la metodología MOD explicada anteriormente.

20 En la tabla 1 se muestra la composición de cada uno de ellos, los compuestos de partida para su preparación, así como el tiempo y temperatura de reacción.

Tabla 1: Pigmentos amarillos y blancos. Parámetros de preparación.

	COMPOSICIÓN	COMPUESTOS DE PARTIDA	t(h)	T (°C)
AMARILLO 1	$\text{CaCr}_{0,075}\text{W}_{0,925}\text{O}_4$ $y=0,075$ $z=0,925$ $c,d,e,f=0$	CaCO_3 WO_3 Cr_2O_3	3	1000
AMARILLO 2	$\text{CaCr}_{0,075}\text{W}_{0,825}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$ $y=0,075$ $z=0,825$ $c,e,f=0$ $d=0,1$	CaCO_3 WO_3 Cr_2O_3 MoO_3	3	1000
AMARILLO 3	$\text{CaCr}_{0,075}\text{W}_{0,825}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_4$ $y=0,075$ $z=0,825$ $c,e,f=0$ $d=0,1$	CaCO_3 WO_3 Cr_2O_3 SbO_3	3	1000
AMARILLO	$\text{Cr}_{0,1}\text{CaW}_{0,9}\text{O}_4$ $y=0,1$ $z=0,9$	CaCO_3 WO_3 Cr_2O_3	3	1000

4	$c, d, e, f = 0$			
AMARILLO 5	$\text{Cr}_{0,075}\text{Ce}_{0,1}\text{CaW}_{0,825}\text{O}_4$ $y=0,075$ $z=0,825$ $c=0,1$ $d, e, f=0$	CaCO_3 WO_3 Cr_2O_3 CeO_2	3	1000
AMARILLO 6	$\text{CaCr}_{0,075}\text{W}_{0,925}\text{O}_4$ $y=0,075$ $z=0,925$ $c, d, e, f=0$	CaCO_3 WO_3 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	3	1000
BLANCO-1	CaWO_4 $z=1$ $y, c, d, e, f=0$	CaCO_3 WO_3	3	1000
BLANCO-2	$\text{CaW}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$ $z=0,9$ $y, c, e, f=0$ $d=0,1$	CaCO_3 WO_3 MoO_3	3	1000
BLANCO-3	$\text{CaWO}_4 \cdot 0,1\text{ZrO}_2 \cdot 0,1\text{SiO}_2$ $z=1$ $y, c, d=0$ $e, f=0,1$	CaCO_3 WO_3 ZrO_2 SiO_2	3	1000
BLANCO-4	$\text{CaW}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_4$ $z=0,9$ $c=0,1$ $y, d, e, f=0$	CaCO_3 WO_3 CeO_2	3	1000

Los pigmentos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X de polvo orientado al azar en un difractómetro Siemens D5000 con radiación Cu $K\alpha$ en el intervalo $10-70^\circ 2\theta$, velocidad de barrido $0.05^\circ 2\theta/\text{s}$, constante de tiempo 10 s y condiciones de 40 kV y 20 mA.

Los diagramas de rayos X demostraron la presencia de estructura única cristalina de Scheelita.

Asimismo, se midieron los parámetros CIEL a^*b^* de color de los polvos (P) o de las esmaltaciones en vidrio (V), frita cerámica de bicocción a 1050°C (B), frita cerámica monoporosa a 1080°C (M) y frita cerámica de gres porcelánico (PR) o aplicaciones en pintura incolora vinílica (PI).

El color de las plaquetas pintadas o vidriadas se midió mediante los parámetros de color $L^*a^*b^*$ siguiendo la metodología CIE (CIE Commission International de l'Eclairage, Recommendations on Uniform Color Spaces, Color Difference Equations, Psychometrics Color Terms. Supplement nº 2 of CIE Pub. Nº 15 (E1-1.31) 1971, Bureau Central de la CIE, Paris (1978)) utilizando el espectrómetro Jasco V670, con iluminante D65 y observador 10° . En este método, L^* mide la claridad (100=blanco, 0=negro), a^* y b^* miden el color (*Chroma*) ($-a^*$ =verde, $+a^*$ =rojo, $-b^*$ =azul, $+b^*$ =amarillo)

Se midió el índice de reflexión solar SRI calculado de acuerdo con la metodología que a continuación se describe.

Las superficies exteriores de los edificios expuestas al sol absorben una parte de la radiación solar (medida por el coeficiente de absorptividad α) y reflejan el resto (medida por el coeficiente de reflectividad $r=1-\alpha$). La radiación absorbida en forma de calor parte es transmitida al interior (medida por la conductividad del material σ) y la otra parte es reemitida al exterior a través de mecanismos de convección y por reemisión de radiación (proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta de la superficie de acuerdo con la ley de Stefan-Boltzmann y de las características del material medido por el coeficiente de emitancia ε). En el equilibrio térmico de una superficie insolada se cumple la ecuación 1.

$$(1-r)I = \varepsilon\beta(T_s^4 - T_{sky}^4) + h_c (T_s - T_a) + \sigma (T_s - T_x)/x \quad (\text{ecuación 1})$$

donde:

15 r =reflectancia

β =constante de Stefan Boltzmann, $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$.

ε =emitancia

h_c = coeficiente de convección ($\text{W/m}^2\text{K}$)

T_s =temperatura absoluta de la superficie insolada en el equilibrio.

20 T_{sky} =temperatura de referencia del cielo.

T_a = temperatura del aire.

x = espesor de la pared

T_x = temperatura en la superficie interior de la pared

Las condiciones normales o standard de insolación, a efectos de cálculo posterior, se consideran: irradiación solar $I=1000 \text{ W/m}^2$, temperatura normal del aire $T_a=310\text{K}$, coeficiente convectivo $h_c=12 \text{ W/m}^2\text{K}$ y temperatura aparente del cielo $T_{sky}=300\text{K}$.

Se define el coeficiente de reflexión solar SRI, por sus siglas en inglés, al valor:

30
$$SRI = \frac{T_b - T_s}{T_b - T_w} \cdot 100 \quad (\text{ecuación 2})$$

Bajo las condiciones estándar anteriormente definidas, considerando despreciable la componente de transmisión de calor por conducción:

35 T_b = temperatura del cuerpo negro ideal, 355.61K (82.6°C)

T_w =temperatura del cuerpo blanco ideal 317.76K (44.7°C).

En las condiciones estándar se puede estimar como valor de la temperatura estacionaria de la superficie mediante la ecuación 3.

5

$$T_s(K)=310,04 + 82,49 \alpha - 2,82\sigma - 54,33 \alpha\sigma + 21,72 \alpha\sigma^2 \quad (\text{ecuación 3})$$

Donde α es la absorptividad de la superficie ($\alpha=1-r$).

10

Resultando la ecuación 4 al sustituir datos en la ecuación 2, que relaciona la temperatura absoluta de la superficie insolada en el equilibrio (T_s) con el coeficiente de reflexión solar SRI de la superficie.

$$SRI = 218 - 2.64 T_s \quad (\text{ecuación 4, con temperatura en } ^\circ\text{C})$$

15

La medida del índice de reflexión solar SRI puede hacerse a través de la metodología anterior, a partir de la temperatura de equilibrio térmico de la superficie en las condiciones estándar de irradiación solar anteriormente descritas.

Habitualmente se opta por el método de promediación ponderada basado en la medida de la reflectividad total de la superficie, mediante la técnica de espectrometría por reflectancia difusa UV-Vis-NIR (300-2500 nm) referida a la del espectro solar estándar (fracción total de energía solar reflejada en condiciones atmosféricas estándar anteriormente descritas). El espectro solar utilizado es el de la American Society for Testing and Materials (ASTM G173-03, 2003), que se presenta en la Figura 2.

20

25

Mediante este método se calcula la reflectividad solar total de la superficie R mediante la ecuación 5.

$$R = \frac{\int_{300}^{2500} r(\lambda)i(\lambda)d\lambda}{\int_{300}^{2500} i(\lambda)d\lambda} \quad (\text{ecuación 5})$$

30

Donde $r(\lambda)$ es la medida de la reflectancia espectral a cada longitud de onda de la superficie estudiada y $i(\lambda)$ es la irradiancia espectral a la longitud de onda considerada, del espectro solar estándar de American Society for Testing and Materials (ASTM G173-03, 2003) de la Figura 2.

Con este valor de R (r en ecuación 1) y el de la emitancia de la superficie, se calcula Ts mediante la ecuación 1 en las condiciones estándar, y con este valor, el de SRI con la ecuación 4. Habitualmente la emisividad ε de las superficies está en torno a 0,9 (ej. agua 0,96, cerámicas 0,9. asfalto 0,88) salvo los metales no anodizados (ej. Ag 0,02 Al 0,03 Cu 0,04), que al anodizarlos toman valores de sus óxidos, también en torno a 0,9.

En definitiva la respuesta de la envolvente de un edificio a la irradiación solar depende de un número de variables tales como reflectividad, emitancia, absortancia, flujo solar, temperatura sol-aire y la resistencia térmica de la envolvente.

Aproximadamente, el 50% del flujo solar es absorbido por la superficie terrestre, las superficies negras absorben hasta el 90% de la radiación, la reflectividad solar total (R) sería del 10% (SRI inferior a 6 con mínimo de -6 para R=0% para las muestras cerámicas), las blancas absorben solo hasta un 25% con un R superior al 75% (SRI superior a 93 y un máximo de 129 para R=100% para superficies cerámicas). Las superficies blancas se mantienen más frescas que las negras. Las superficies coloreadas presentan valores intermedios (R=10-80%, SRI=6-100).

Asimismo, se evaluó la actividad fotocatalítica de los compuestos sintetizados. Dicha evaluación se realizó mediante la medida de la degradación de Naranja II en disolución acuosa y de eliminación de NOx del aire por oxidación a nitratos.

El Naranja II es un persistente colorante sulfonato monoazo $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$, que se utiliza ampliamente como colorante modelo en los estudios de fotodegradación fotocatalítica. El mecanismo de degradación de este compuesto está bien descrito en la literatura (Konstantyinou I.K., Albanis T.A., 2004, *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review*, *App. Catalyst B: Environmental* 49:1-14.). Para realizar el seguimiento de la cinética de fotodegradación de los substratos se realizó un montaje con una lámpara de mercurio de media presión de 125 W de potencia, con espectro de emisión que presenta tres líneas características a 254, 313 y 365 nm, empleada como fuente de radiación UV sobre la disolución contenida en un reactor de vidrio de cuarzo (que minimiza el filtrado de la radiación UV de la fuente) refrigerado por una camisa con corriente de agua. Se utilizaron disoluciones del colorante monoazo Naranja II de concentración $0.6 \cdot 10^{-4}$ M tamponadas a pH 7,4 con una mezcla de $NaH_2PO_4 \cdot 4H_2O$ y $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ (Panreac, S.A) a la que se añadió el polvo fotocatalizador en suspensiones de 500 mg/l mantenidas en agitación continua. La degradación de Naranja II se siguió por colorimetría a 480 nm. Las curvas de fotodegradación se analizan según el modelo de Langmuir-Hinshelwood (Galindo R., Gargori C., Badenes

J., Llusar M., Tena M.A., Monrós G., Photocatalytic degradation of orange II azo dye by low titania doped sol-gel glasses, XIVth Internacional Sol-Gel Conference, Abstracts book, Montpellier (France) 2-7 September, 2007). Con bajas concentraciones iniciales (C_0) y con baja absorción por el fotocatalizador este modelo cinético sigue la ecuación 6:

$$\ln \frac{C}{C_0} = kKt = K_{app}t \quad (\text{ecuación 6})$$

donde t = tiempo de irradiación, C = concentración actual del colorante.

Al representar $\ln(C/C_0)$ frente al tiempo de irradiación, la cinética que sigue el modelo Langmuir-Hinshelwood presenta un ajuste lineal siendo la pendiente de la recta la constante aparente de velocidad de primer orden K_{app} . El tiempo de semivida ($t_{1/2}$) se puede calcular considerando las expresiones:

$$\ln \frac{C_0/2}{C_0} = K_{app}t_{1/2} \quad t_{1/2} = -\frac{\ln 2}{K_{app}} \quad (\text{ecuación 7 y 8})$$

Las gráficas de $\ln(C/C_0)$ frente al tiempo de irradiación de los materiales estudiados siguen el modelo de Langmuir-Hinshelwood. La capacidad fotocatalítica se evidencia con los parámetros cinéticos de la reacción fotocatalítica $t_{1/2}$ y el cuadrado del coeficiente de correlación lineal R^2 de la recta obtenida calculados con las expresiones anteriores.

Para seguir la fotocatálisis de los óxidos de nitrógeno NO_x del aire por oxidación a nitratos, una pintura base incolora vinílica convencional mezclada con el polvo y agua en proporción pintura:polvo:agua=7:2:5 se deposita a pincel sobre rejilla circular de aluminio de 0,2 mm de luz y radio de 2,5 cm y se coloca sobre embudo cerrado con algodón poroso e irradiado con lámpara UVA de 75W con circulación continua de 6 L/min de una corriente aire de NO_x conocido (en torno a $30 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ de NO_x medidos como NO_2) a través del fotocatalizador en el embudo durante 48 h. de captación en estas condiciones. En el presente estudio se utilizaron como referencia las medidas ambientales con detector manual de NO_x Gastec promediados cada 12 horas (Galindo R., Gargori C., Badenes J., Llusar M., Tena M.A., Monrós G., Photocatalytic degradation of orange II azo dye by low titania doped sol-gel glasses, XIVth Internacional Sol-Gel Conference, Abstracts book, Montpellier (France) 2-7

September, 2007). La lámpara negra UVA de 75W de potencia total (3W de potencia efectiva de rayos UVA) es una lámpara incandescente de luz filtrada con vidrio de Wood, un vidrio especial de sílice-sodio-bario dopado con un 9% de níquel (R.W. Wood, "Secret communications concerning light rays". Journal of Physiology 1919, 5e serie: t IX). El vidrio de color azul-violeta intenso es opaco a la radiación excepto a la radiación roja más larga y la UV más corta, de manera que es prácticamente transparente entre 320 y 340 nm con un pico de intensidad en 365 nm así como a las longitudes de onda más largas del rojo y NIR procedente de la lámpara, por lo que el sistema se mantiene refrigerado con un ventilador. Pasadas las 48 horas de irradiación, se lava el embudo con 10 ml de agua destilada y se miden nitratos en las aguas de lavado por colorimetría a 220 nm, calculándose la eficiencia de captación E(%) en estas condiciones.

La Tabla 2 muestra los resultados de la caracterización de los compuestos preparados.

Tabla 2 Realizaciones Amarillo y blanco: parámetros caracterización. En particular se muestra lo siguiente:

a) parámetros CIEL*a*b* de color de los polvos de compuesto puro (P) o de las esmaltaciones en vidrio (V) al 5%, frita cerámica de bicocción a 1050°C al 5% (B), frita cerámica monoporosa a 1080°C al 5% (M) y frita cerámica de gres porcelánico al 5% (PR) o aplicaciones en pintura incolora vinílica al 5% (PI) (los porcentajes se refieren al peso del compuesto en la composición o matriz en cuestión), b) fases cristalinas detectadas por DRX, c) índice de reflexión solar SRI calculado de acuerdo con la metodología descrita anteriormente, d) periodo de semivida $t_{1/2}$ de la fotodegradación de Naranja II según modelo de Langmuir-Hinshelwood, e) eficiencia de captación E(%) de NOx como nitratos según método descrito anteriormente.

	COMPOSICIÓN	L*a*b*	SRI	Fases DRX	t _{1/2} (min) Naranja II	E(%)
AMARILLO 1	CaCr_{0,075}W_{0,925}O₄ y=0,075 z=0,925 c,d,e,f=0	P:82,1/4,9/57,6 V: 64,0/-2,4/45,1 B:72,8/-5,5/37,1 M:83,1/-3,1/25,7 PR:74,6/-2,6/42,9 PI:89,3/-3,5/34,5	93 64 96 100 82 100	Scheelita CaWO ₄	187	7
AMARILLO 2	CaCr_{0,075}W_{0,825}Mo_{0,1}O₄ y=0,075 z=0,825 c,e,f=0	P:73,4/0,8/48,6 B:81,1/-0,8/38,7	86 86	Scheelita CaWO ₄		

	d=0,1					
AMARILLO 3	CaCr_{0,075}W_{0,825}Sb_{0,1}O₄ y=0,075 z=0,825 c,e,f=0 d=0,1	P:79,3/2,5/45,2 B:79,1/-2,6/29,6	89 86	Scheelita CaWO ₄	246	6
AMARILLO 4	Cr_{0,1}CaW_{0,9}O₄ y=0,1 z=0,9 c,d,e,f=0	P: 71,8/7,6/49,8 PR:75,2/-0,5/49,0	80 72	Scheelita CaWO ₄		
AMARILLO 5	Cr_{0,075}Ce_{0,1}CaW_{0,825}O₄ y=0,075 z=0,825 c=0,1 d,e,f=0	P: 75.9/-5.7/39.8 PR: 69.0/-6.2/45.6	89 87	Scheelita CaWO ₄ ; Ca ₃ WO ₆ (muy débil)	160	9
AMARILLO 6	CaCr_{0,075}W_{0,925}O₄ y=0,075 z=0,925 c,d,e,f=0	P:82,6/5,9/56,6 B:72,8/-5,5/37,1 M:83,1/-,1/25,7	92 95 98	Scheelita CaWO ₄	187	8
BLANCO-1	CaWO₄ z=1 y,c,d,e,f=0	M:91.66/0.16/1.02 PR:92.6/- .86/0.74	99 93	Scheelita CaWO ₄	107	8
BLANCO-2	CaW_{0,9}Mo_{0,1}O₄ z=0,9 y,c,e,f=0 d=0,1	M:90.76/0.36/1.12 PR:91.3/- .56/0.54	86 86	Scheelita CaWO ₄		
BLANCO-3	CaWO₄.0,1ZrO₂.0,1SiO₂ z=1 y, c, d=0 e, f=0,1	M: 94.5/-0.32/1.52 PR: 94.3/-1/1.3	101 93	Scheelita CaWO ₄	96	5
BLANCO-4	CaW_{0,9}Ce_{0,1}O₄ z=0,9 c=0,1 y, d,e,f =0	M: 93.7/-0.2/1.1 PR: 92.3/-0,8/1.4	100 91	Scheelita CaWO ₄	87	6

Ejemplo 2: Comparación del compuesto Amarillo-1 con un amarillo convencional basado en el pigmento amarillo de praseodimio en circón (DCMA 14-43-4).

Con el fin de comparar las muestras amarillas Scheelita, se optimizó un amarillo convencional, basado en el pigmento amarillo de praseodimio en circón (DCMA 14-43-4).

Para ello se preparó un calcinado de (Pr_{0,05}Zr_{0,85}Mo_{0,1}SiO₄). (7,5%NaF 6%NaCl) y adición al molino de 0,1 mol de TiO₂ por peso fórmula del calcinado.

Para preparar dicho compuesto se utilizaron los siguientes precursores:

10 Pr₆O₁₁, molibdato de amonio, cuarzo, anatasa, NaF, NaCl. En MOD se utilizan los mismos precursores disolviendo el Pr₆O₁₁ en la mínima cantidad de ácido nítrico 35%, y añadiendo el molibdato y posteriormente TEOS (tetraetilortosilicato), utilizado como

precursor de silicio, seguido de cloruro de circonilo octahidrato, precursor de circonio, después los mineralizadores NaF y NaCl.

La mezcla cerámica CE (realizada en un molino de bolas convencional durante al menos media hora sin sobrepasar la hora) o el polvo MOD carbonizado, opcionalmente se pelletiza por prensado de pastillas a 200 Kg/cm² y se calcinan en un horno con velocidades de calentamiento de 5-10°C/min y se mantiene durante 2-5 horas (tiempo de retención t) a la temperatura de entre 900 y 1200°C (temperatura de cocción T). Una vez enfriado el horno en enfriamiento libre, los polvos se molturan hasta un tamaño medio de partícula entre 2-20 µm. y si es necesario se lavan hasta conductividad inferior a los 500 µS. Así se obtuvo el pigmento que denominaremos Pr-Circón.

Tabla 3: Comparación de parámetros/propiedades del amarillo-1 con las obtenidas con pigmento clásico optimizado (Pr-Circón) incluyendo los valores del modelo CMYK (siglas de *Cyan*, *Magenta*, *Yellow* y *Key*: Cian, Magenta, Amarillo y Negro) (proporciones de las 4 componentes CMYK puros necesarios para producir el color L*a*b* dado)

		En polvo (P)	En pintura incolora vinílica (PI),	En frita cerámica de bicocción a 1050°C (B)
Pr-Circón	L*a*b*	82,7/2,0/58,8	86,2/-1,9/44,3	80,3/0,2/46,9
	CMYK	0/16/59/5	0/10/42/6	0/12/46/11
	SRI	83	86	83
AMARILLO-1	L*a*b*	82,1/4,9/57,6	89,3/-3,5/34,5	72.8/-5.5/37.1
	CMYK	0/18/60/4	0/6/33/6	0/4/32/25
	SRI	93	100	96

A la vista de los ejemplos presentados, se puede concluir que los pigmentos amarillos y blancos, basados en la estructura cristalina de Scheelita, presentan alta capacidad colorante, altos valores de SRI para cada gama de color y alta capacidad fotocatalítica adecuadamente activados en vidrios y cerámica, lo que les confiere capacidad autolimpiante y de eliminación de contaminantes tales como compuestos orgánicos resistentes (azoderivados, por ejemplo) y óxidos de nitrógeno (NOx).

REIVINDICACIONES

1. Compuesto basado en la estructura cristalina de Scheelita de fórmula (I):



donde

M es un catión de un metal cromóforo seleccionado entre cromo, hierro y manganeso,

L es un catión de un elemento seleccionado entre ytrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio y europio,

10 S es un catión de un metal sensibilizador seleccionado entre silicio, antimonio, circonio, titanio, aluminio, molibdeno, vanadio y níquel,

R es un catión tetravalente de un elemento seleccionado de entre titanio, circonio y estaño,

D es un catión tetravalente de silicio,

15 y tiene valores entre 0 y 0,2

z tiene valores entre 0,6 y 1,0

c tiene valores entre 0 y 0,3

d tiene valores entre 0 y 0,3

e tiene valores entre 0 y 0,3

20 f tiene valores entre 0 y 0,3

donde la suma de y, z, c, y d es igual a 1 y donde al menos uno de y, c, y d es distinto de cero.

2. Compuesto, según la reivindicación 1, caracterizado porque el catión del metal cromóforo M es seleccionado entre cromo (III), hierro (III) y manganeso (III).

25 3. Compuesto según la reivindicación 2 caracterizado porque el catión del metal cromóforo M es cromo (III).

4. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el catión L es un catión trivalente de ytrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio o europio.

30 5. Compuesto según la reivindicación 4 caracterizado porque el catión L es cerio (III).

6. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el catión de metal sensibilizador S es seleccionado entre silicio (IV), antimonio (III), circonio (IV), titanio (IV), aluminio (III), molibdeno (VI), vanadio (V) y níquel (II).

35 7. Compuesto según la reivindicación 6 caracterizado porque el catión de metal sensibilizador S es molibdeno (VI).

8. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque *e* y *f* son cero.
9. Compuesto según la reivindicación 8 caracterizado porque *y* es distinto de cero.
- 5 10. Compuesto según la reivindicación 9 caracterizado porque *y* es 0,075 o 0,1 y *c* y *d* son cero.
11. Compuesto según la reivindicación 9 caracterizado porque *y* es 0,075, *d* es 0.1 y *c* es cero.
12. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado porque *y* es cero.
- 10 13. Compuesto según la reivindicación 12 caracterizado porque *d* es 0,1 y *c*, *e* y *f* son cero.
14. Compuesto según la reivindicación 12 caracterizado porque *c* es 0,1 y *d*, *e* y *f* son cero.
- 15 15. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque *y*, *d* y *c* son cero y *e* y *f* son 0,1.
16. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en forma de polvo con un tamaño medio de partícula entre 2 μm y 15 μm o en forma de emulsión.
17. Compuesto según reivindicación 1 seleccionado de entre los siguientes:
- 20 $\text{CaCr}_{0,075}\text{W}_{0,925}\text{O}_4$; $\text{CaCr}_{0,075}\text{W}_{0,825}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$; $\text{CaCr}_{0,075}\text{W}_{0,825}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_4$; $\text{Cr}_{0,1}\text{CaW}_{0,9}\text{O}_4$;
 $\text{Cr}_{0,1}\text{CaW}_{0,9}\text{O}_4$; $\text{Cr}_{0,075}\text{Ce}_{0,1}\text{CaW}_{0,825}\text{O}_4$; $\text{CaCr}_{0,075}\text{W}_{0,925}\text{O}_4$; $\text{CaW}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$;
 $\text{CaWO}_4 \cdot 0,1\text{ZrO}_2 \cdot 0,1\text{SiO}_2$; $\text{CaW}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_4$.
18. Composición caracterizada por que comprende el compuesto definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.
- 25 19. Composición según reivindicación 18 caracterizada por que comprende al menos un 5% en peso del compuesto definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.
20. Composición según reivindicación 18 o 19 donde la composición es polimérica, vítrea o cerámica.
- 30 21. Composición según reivindicación 20 donde la composición es polimérica y es una pintura vinílica o acrílica.
22. Uso del compuesto de fórmula I
- $$\text{CaM}_y\text{W}_z\text{L}_c\text{S}_d\text{O}_4 \cdot e\text{RO}_2 \cdot f\text{DO}_2 \quad (\text{Fórmula I})$$
- donde
- 35 M es un catión de un metal cromóforo seleccionado entre cromo, hierro y manganeso,

L es un catión de un elemento seleccionado entre ytrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio y europio,

S es un catión de un metal sensibilizador seleccionado entre silicio, antimonio, circonio, titanio, aluminio, molibdeno, vanadio y níquel,

5 R es un catión tetravalente de un elemento seleccionado de entre titanio, circonio y estaño,

D es un catión tetravalente de silicio

y tiene valores entre 0 y 0,2

z tiene valores entre 0,6 y 1,0

10 c tiene valores entre 0 y 0,3

d tiene valores entre 0 y 0,3

e tiene valores entre 0 y 0,3

f tiene valores entre 0 y 0,3

donde la suma de *y*, *z*, *c*, y *d* es igual a 1 como pigmento y/o fotocatalizador.

15 23. Uso, según reivindicación 22 como pigmento refrigerante.

24. Uso, según reivindicación 22 o 23, caracterizado porque el catión del metal cromóforo M es seleccionado entre cromo (III), hierro (III) y manganeso (III).

25. Uso, según reivindicación 24, caracterizado porque el catión del metal cromóforo M es cromo (III).

20 26. Uso, según reivindicación 22 o 23, caracterizado porque el catión L es un catión trivalente de ytrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio o europio.

27. Uso, según reivindicación 26, caracterizado porque el catión L es cerio (III).

28. Uso, según reivindicación 22 o 23, caracterizado el catión de metal sensibilizador S es seleccionado entre silicio (IV), antimonio (III), circonio (IV), titanio (IV), aluminio (III), molibdeno (VI), vanadio (V) y níquel (II).

25

29. Uso, según reivindicación 28, caracterizado porque el catión de metal sensibilizador S es molibdeno (VI).

30. Uso, según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 29 caracterizado porque *e* y *f* son cero.

30

31. Uso, según la reivindicación 30, caracterizado porque *y* es distinto de cero.

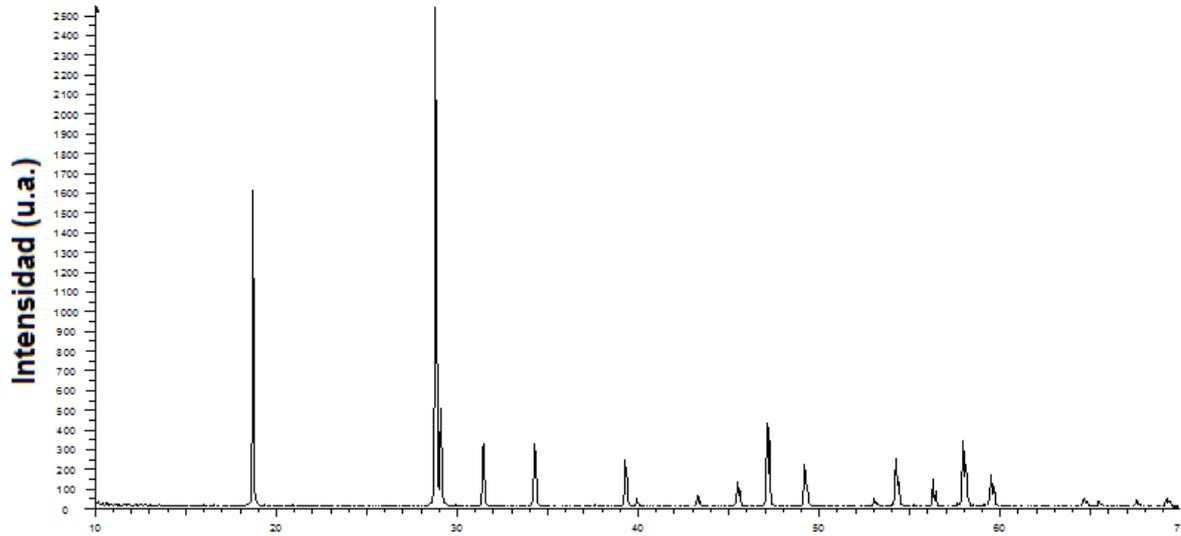
32. Uso, según la reivindicación 31, caracterizado porque *y* es 0,075 ó 0,1 y *c* y *d* son cero.

33. Uso, según la reivindicación 31 caracterizado porque *y* es 0,075, *d* es 0,1 y *c* es cero.

35

34. Uso, según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 30 caracterizado porque *y* es cero.

35. Uso, según la reivindicación 34 caracterizado porque d es 0,1 y c , e y f son cero.
36. Uso, según la reivindicación 34 caracterizado porque c es 0,1 y d , e y f son cero.
- 5 37. Uso, según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 29 caracterizado porque y , d y c son cero y e y f son 0,1.
38. Uso según reivindicación 22 a 37 caracterizado porque el compuesto de fórmula (I) está en forma de polvo con un tamaño medio de partícula entre 2 μm y 15 μm o en forma de emulsión.
- 10 39. Uso según reivindicación 22 o 23 donde el compuesto es seleccionado entre
 $\text{CaCr}_{0,075}\text{W}_{0,925}\text{O}_4$; $\text{CaCr}_{0,075}\text{W}_{0,825}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$; $\text{CaCr}_{0,075}\text{W}_{0,825}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_4$; $\text{Cr}_{0,1}\text{CaW}_{0,9}\text{O}_4$;
 $\text{Cr}_{0,1}\text{CaW}_{0,9}\text{O}_4$; $\text{Cr}_{0,075}\text{Ce}_{0,1}\text{CaW}_{0,825}\text{O}_4$; $\text{CaCr}_{0,075}\text{W}_{0,925}\text{O}_4$; $\text{CaW}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$;
 $\text{CaWO}_{4,0,1}\text{ZrO}_{2,0,1}\text{SiO}_2$; $\text{CaW}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_4$; CaWO_4 .



2θ

FIG. 1

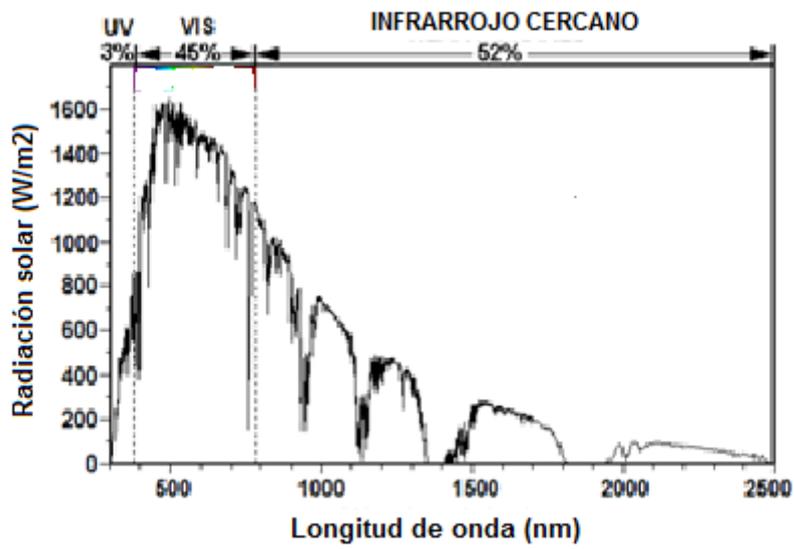


FIG. 2

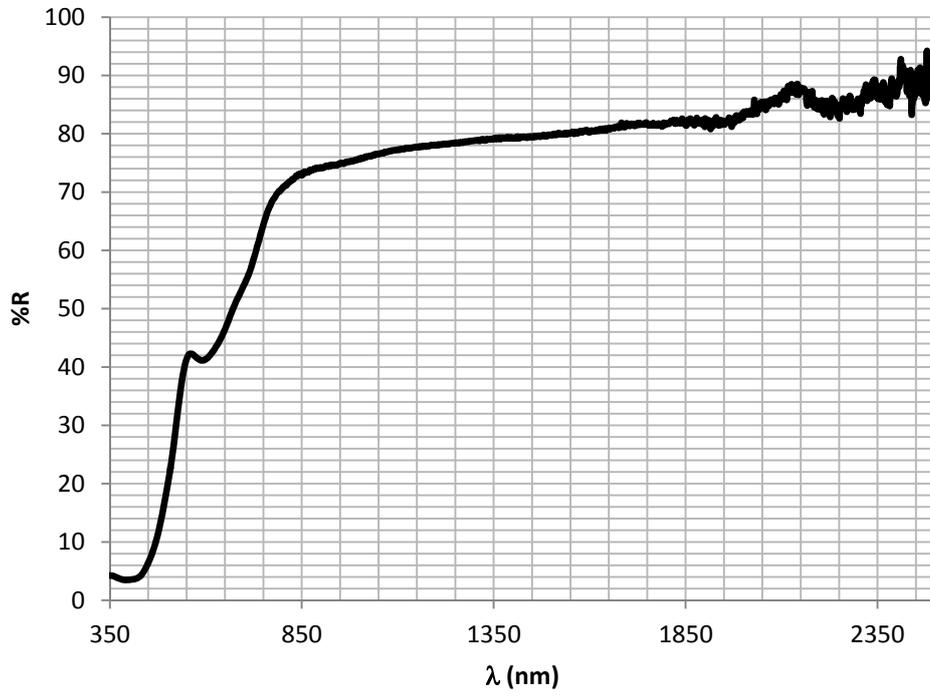


FIG. 3A

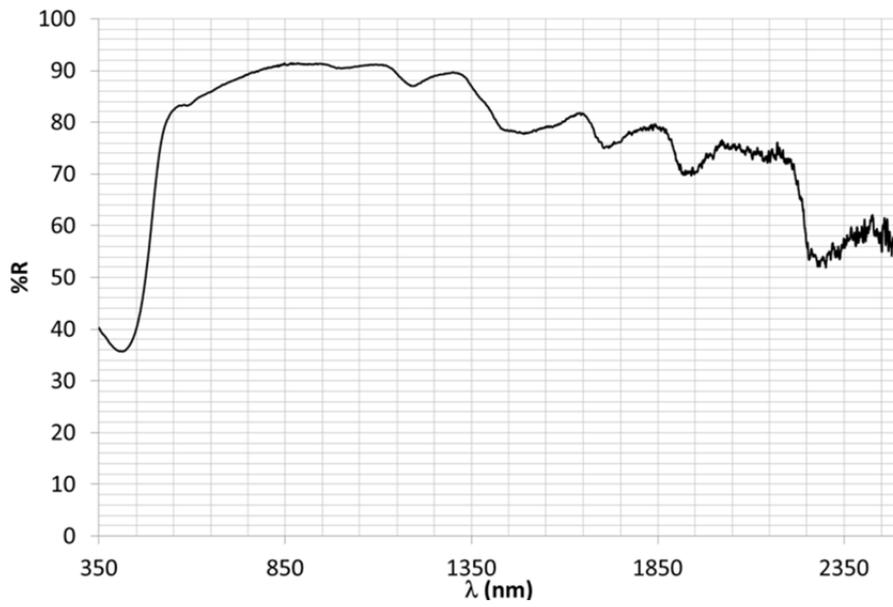


FIG. 3B

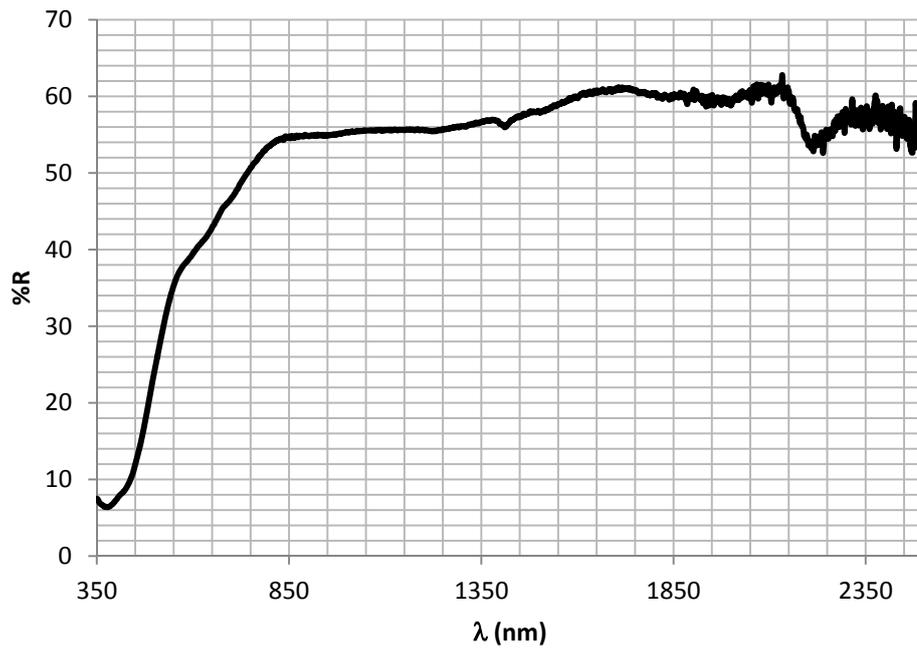


FIG. 3C

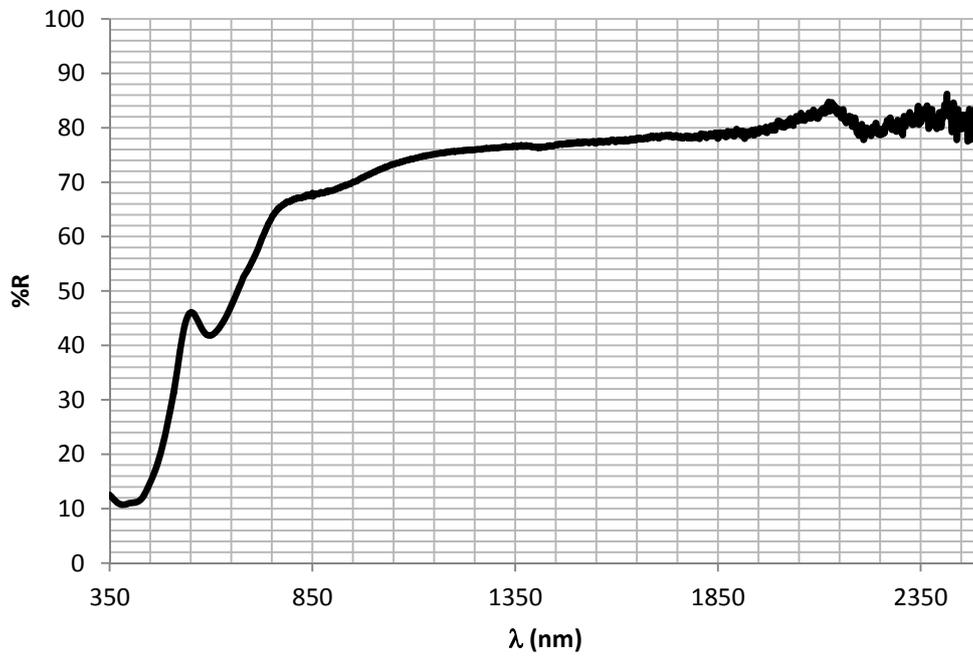


FIG. 3D

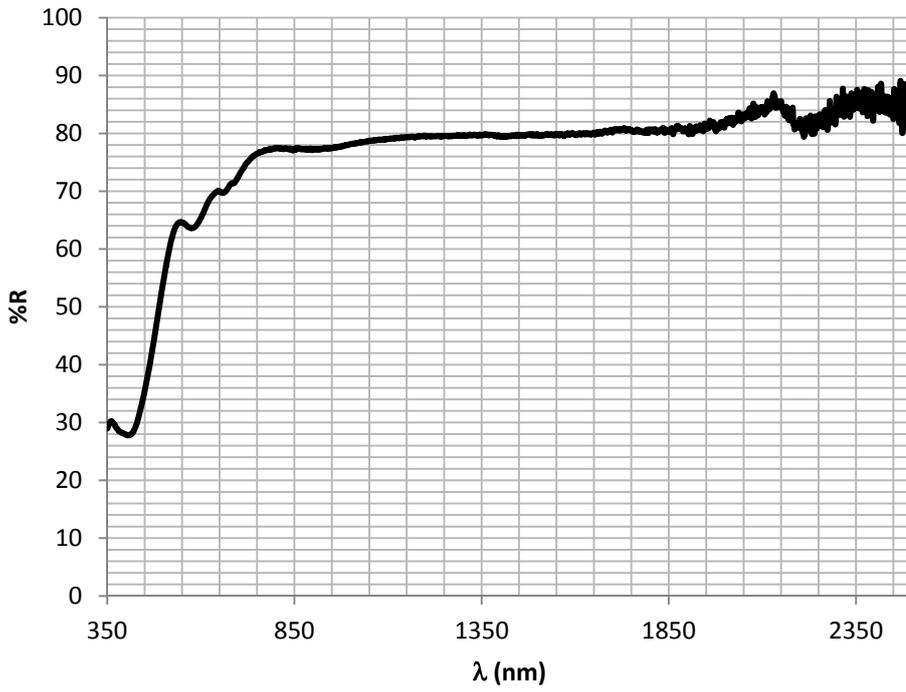


FIG. 3E

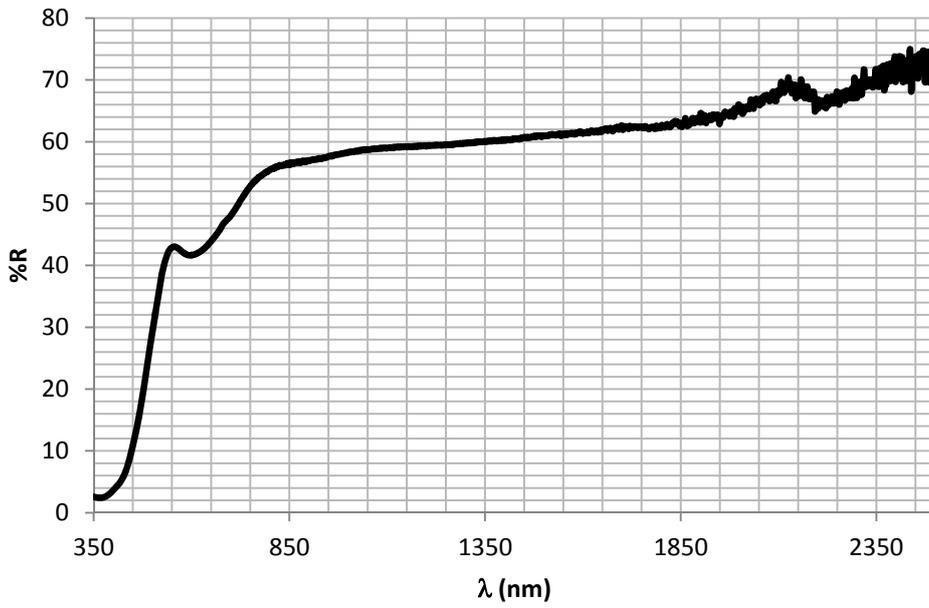


FIG. 3F

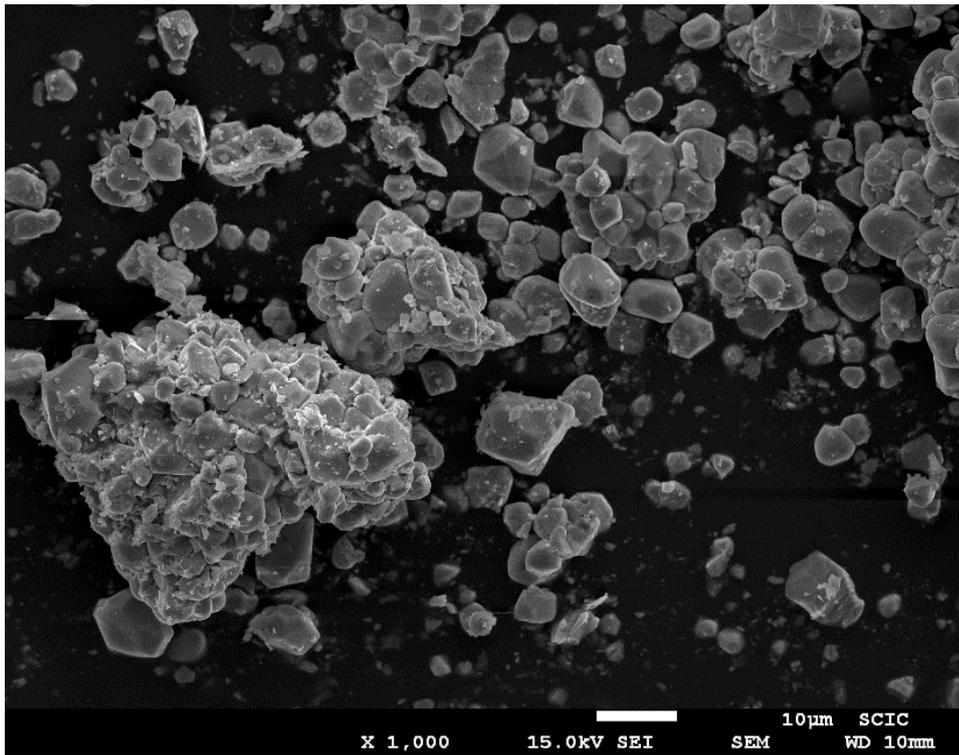


FIG. 4

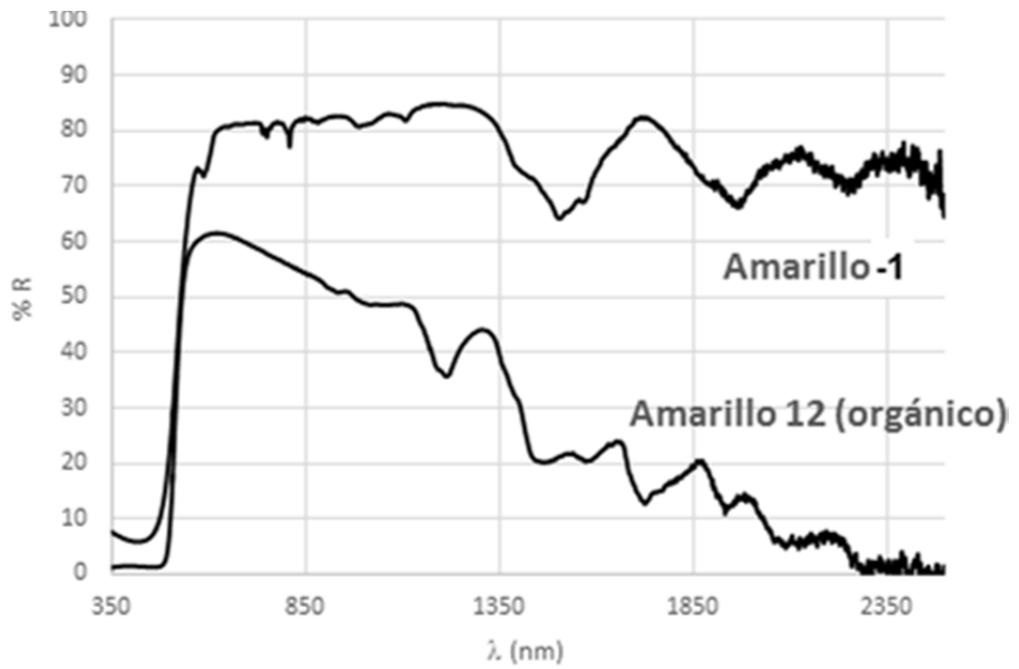
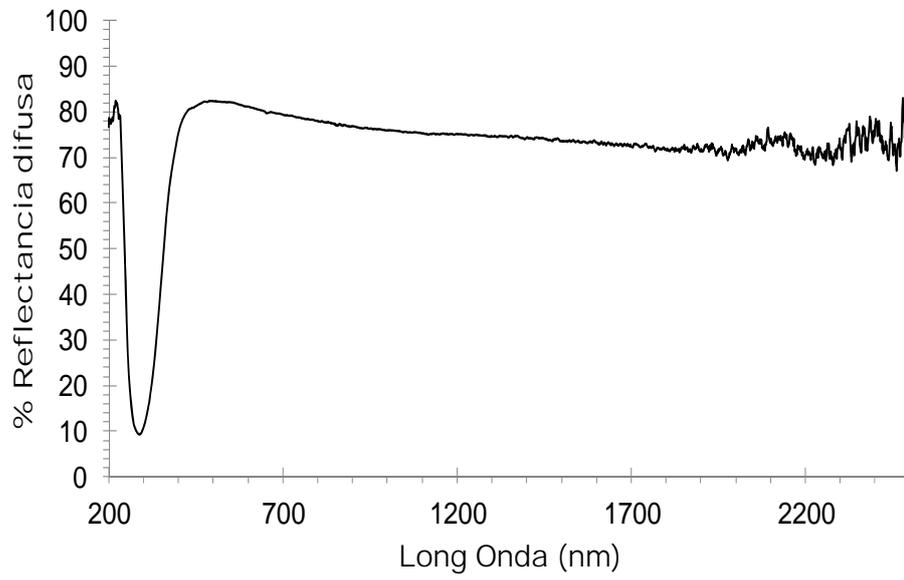


FIG. 5

A)



B)

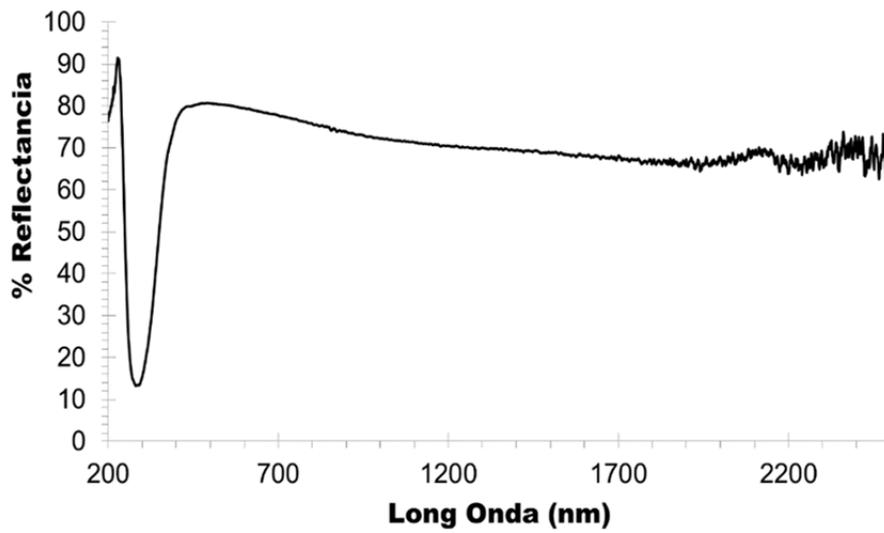
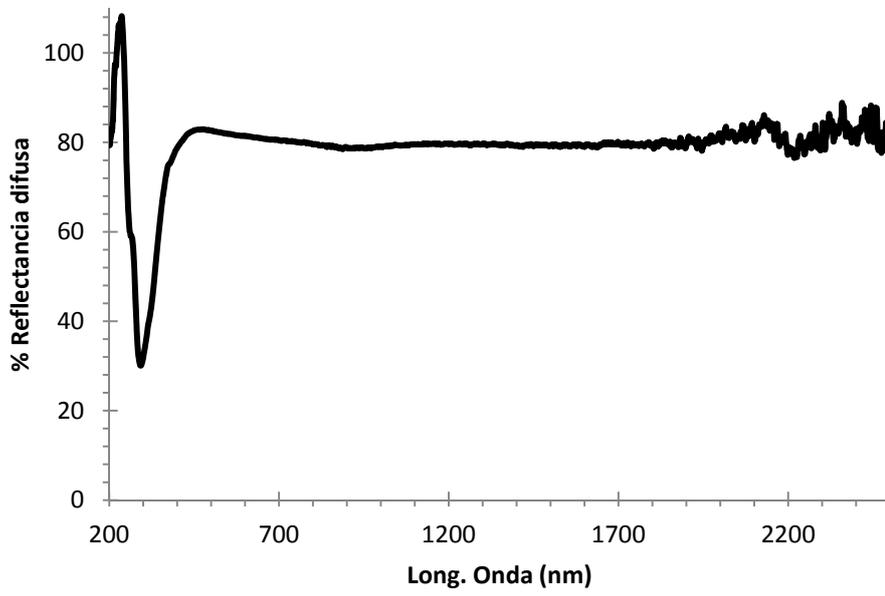


FIG. 6

A)



B)

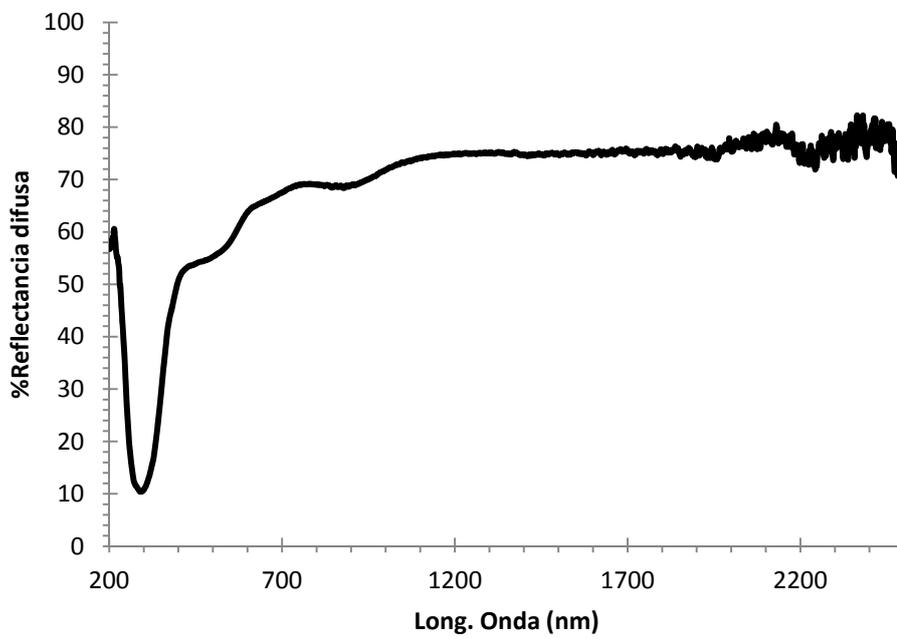


FIG. 7

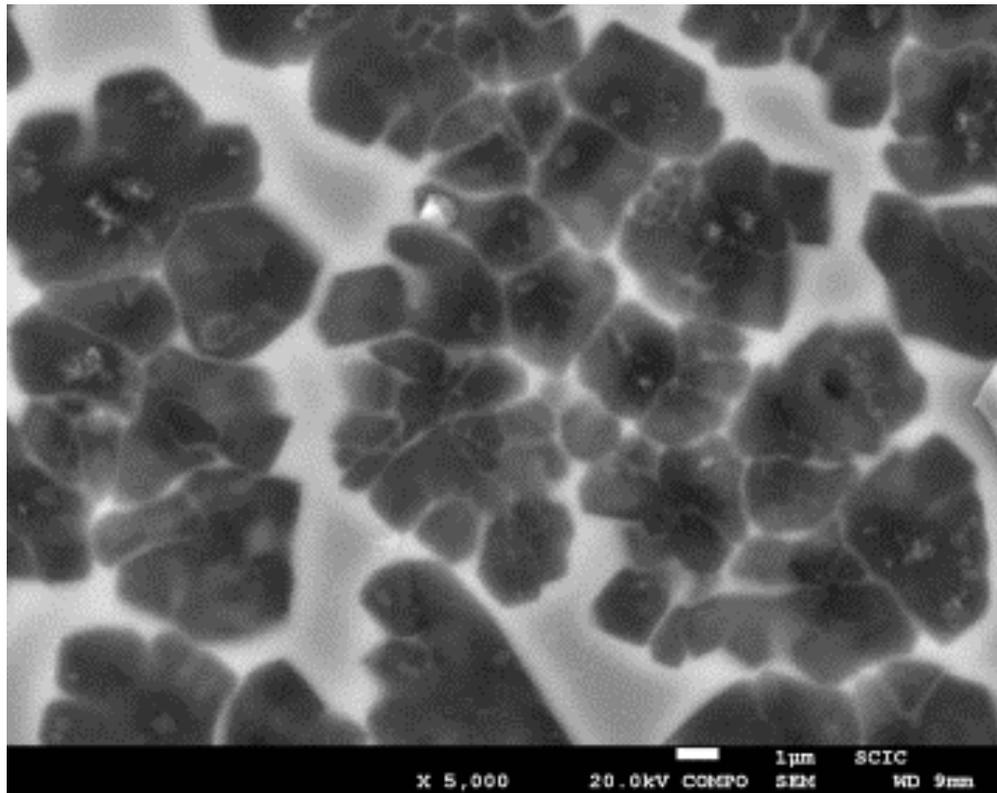


FIG. 8



②¹ N.º solicitud: 201730455

②² Fecha de presentación de la solicitud: 29.03.2017

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: **C09C1/34** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CN 102433117 A (UNIV SICHUAN NORMAL) 02/05/2012, Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE [en línea] [recuperado el 10-05-2017]; párrafo [0009].	1-39
A	Zhao Y et al., HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF CA(MOO ₄) _X (WO ₄) _(1-X) MICROCRYSTALLINES, Advanced Materials Research, 30/11/2012, Vol. 652-654, Páginas 599 - 606, ISSN 1022-6680 (print) ISBN 978-3-03785-620-8, <DOI: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.652-654.599>. (resumen).	1-39
A	Wei Y-Y et al., HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF TUNGSTATE AND MOLYBDATE PHOSPHOR POWDER-STRUCTURAL AND PROPERTIES INVESTIGATIONS, Journal of Functional Materials, 30/09/2011, Vol. 42, Páginas 1758-1761, ISSN 1001-9731 (print). Recuperado de EPOQUE [en línea] [recuperado el 31-05-2017] (resumen).	1-39

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
02.06.2017

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/5



- ②¹ N.º solicitud: 201730455
 ②² Fecha de presentación de la solicitud: 29.03.2017
 ③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: **C09C1/34** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Buvaneswari G et al., STRUCTURAL AND DIFFUSE REFLECTANCE STUDY OF CA1-XCOXMO4 (M = W, MO), Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 24/04/2014, Vol. 124, Páginas 514 - 518, ISSN 1386-1425 (print), <DOI: doi:10.1016/j.saa.2014.01.034>. Resumen.	1-39
A	Lai X et al., HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF CA(1-3X/2)TBXWO4 MICROCRYSTALLINES AND THEIR LUMINESCENT PROPERTIES, Integrated Ferroelectrics, 30/11/2011, Vol. 140, Páginas 177 - 186, ISSN 1058-4587 (print) ISSN 1607-8489 (electronic), <DOI: doi:10.1080/10584587.2012.741910>. Resumen.	1-39
A	US 3338841 A (BRIXNER LOTHAR H) 29/08/1967, columna 9.	1-39

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
02.06.2017

Examinador
M. d. García Poza

Página
2/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C09C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, HCAPLUS, INSPEC, COMPENDEX, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 02.06.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-39	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-39	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CN 102433117 A (UNIV SICHUAN NORMAL)	02.05.2012
D02	Zhao Y et al., HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF $Ca(MoO_4)_x(WO_4)_{1-x}$ MICROCRYSTALLINES, Advanced Materials Research, 30/11/2012, Vol. 652-654, Páginas 599 - 606	30.11.2012

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

Los documentos D01 y D02, de los mismos inventores, considerados el estado de la técnica más cercano, divulgan un compuesto basado en la estructura cristalina de Scheelita de fórmula $Ca(MoO_4)_x(WO_4)_{1-x}$ (D01: resumen y párrafo [0009], D02: resumen). Es decir, como en la invención, se sustituyen los cationes de wolframio del compuesto por cationes de molibdeno.

La diferencia entre los compuestos divulgados en los documentos citados y el compuesto de la invención, según se recoge en la reivindicación 1, es que este último está basado en la estructura cristalina de Scheelita de fórmula $CaMyWzLcSdO_4 \cdot eRO_2 \cdot fDO_2$, que, entre otras, puede ser $CaMoxW(1-x)O_4$, siendo una única estructura cristalina, mientras que los compuestos divulgados están basados en una solución sólida de dos cristales: $CaMoO_4$ y $CaWO_4$, ambos con estructura de Scheelita.

No sería obvio para el experto en la materia llegar al compuesto de la invención a partir de la información divulgada en el estado de la técnica sin el ejercicio de la actividad inventiva.

Por lo tanto, se considera que el compuesto de la invención, recogido en las reivindicaciones 1 a 17, la composición que lo comprende, recogida en las reivindicaciones 18 a 21, y sus usos, recogidos en las reivindicaciones 22 a 39, presentan novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).