

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 914**

51 Int. Cl.:

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

C01G 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2007 PCT/EP2007/064049**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.07.2008 WO08083897**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2007 E 07857680 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2125622**

54 Título: **Pigmentos conteniendo óxidos de titanio, de zinc, de estaño, de tierras raras, así como opcionalmente óxidos alcalino-térreos**

30 Prioridad:

12.01.2007 EP 07100489

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

30.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MRONGA, NORBERT y
BRAMNIK, KIRILL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 651 914 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 conteniendo óxidos de titanio, de zinc, de estaño, de tierras raras, así como opcionalmente óxidos alcalino-térreos.

5 La presente invención se relaciona con pigmentos a base de dióxido de titanio, óxido de zinc y óxidos de estaño, que contengan óxidos metálicos de tierras raras y/o alcalino-térreos.

10 Los cuerpos de color de la composición $(\text{TiO}_2)_a(\text{ZnO})_b(\text{SnO})_c(\text{SnO}_2)_d$ se describen en la US 4,448,608. La estructura cristalina de los pigmentos no se conoce. En el diagrama de difracción en polvo de rayos X (radiación Cu Ka), los cuerpos de color tienen cinco reflexiones principales a 2Θ (intensidad rel.) = $20,69^\circ$ (10), $31,24^\circ$ (100), $36,22^\circ$ (20), $52,14^\circ$ (22) y $62,03^\circ$ (20). En función de las razones molares de a, b, c y d de los óxidos metálicos se obtienen pigmentos de diferentes colores. Además de los tonos de color amarillo y naranja, son también posibles tonos de color verdes, marrones y grises. Los tonos de color preferidos son naranja y amarillo. Para los colores es decisiva la proporción de Sn(II) (como SnO) en el cristal. Las composiciones preferidas para los pigmentos naranjas tienen composiciones con $a = 1$ a 3 , $b = 1$, $c = 1$ y $d = 0$. Con contenido creciente de SnO_2 ($d > 0$), el tono de color se desplaza hacia el amarillo. Si se reduce la proporción de SnO, los pigmentos se vuelven cada vez más claros y de color más débil, hasta que finalmente se obtiene un pigmento blanco o gris claro.

15 La EP 1 690 523 A muestra pigmentos de la composición $(\text{TiO}_2)_a\text{SnO}(\text{ZnO})_b(\text{SnO}_2)_c$, donde $a = 0,3-6,2$, $b = 0,04-6,2$ y $c = 0-7$, y su empleo en preparaciones cosméticas para el uso decorativo sobre la piel o las uñas. Los óxidos metálicos de tierras raras o alcalino-térreos no están contenidos en los pigmentos.

20 Para el empleo como pigmentos de color son deseables en general cuerpos de color con alto brillo cromático (croma) y alta luminosidad. Por tanto, se buscan composiciones, que produzcan pigmentos lo más puros en color y claros posible. Al mismo tiempo se desea una alta intensidad del color. Los pigmentos con mayor intensidad del color son más productivos, pues se necesita menos pigmento para ajustar una determinada profundidad del color en una pintura o plástico.

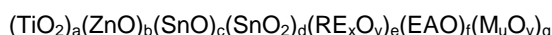
25 En la US 4,448,608 se indican dos procedimientos de fabricación diferentes para los pigmentos. Según un procedimiento de fabricación, se disuelven sales de los elementos titanio, zinc, y estaño en agua con adición de ácido. En una atmósfera inerte no-oxidante (por ejemplo, atmósfera de nitrógeno) se precipitan entonces, mediante adición de hidróxido alcalino, los hidróxidos u óxidos hidratados de los metales, se filtran, se lavan libres de álcalis, se secan y se recuecen a temperaturas entre 800 y 1000°C en nitrógeno. Todos los pasos procedimentales han de realizarse además en atmósfera de gas inerte, para evitar una oxidación del Sn(II) a Sn(IV). Al recocido le sigue un proceso de molienda, para desmenuzar los aglomerados producidos.

30 Un procedimiento alternativo de fabricación comprende el mezclado en seco de las materias primas TiO_2 , ZnO y SnO (opcionalmente también SnO_2), recocido de la mezcla a temperaturas entre 800 y 1000°C en atmósfera de gas inerte y molienda del clínker de horno obtenido.

35 De considerable importancia para la saturación del color y la intensidad del color es una mezcla lo más homogénea posible de los componentes individuales antes del recocido. Se prefiere por tanto el procedimiento de fabricación, en el que se asegure un mezclado óptimo mediante precipitación de los elementos en forma de los hidróxidos u óxidos hidratados. Sin embargo, el procedimiento está afectado del inconveniente de que todos los pasos procedimentales tienen que realizarse bajo exclusión completa de oxígeno.

40 Objeto de la presente invención es proporcionar otros pigmentos claros, puros en color y de color fuerte. Objeto es particularmente mejorar los pigmentos del estado actual de la técnica a base de dióxido de titanio, óxido de zinc y óxidos de estaño, en lo que se refiere a la luminosidad, la saturación del color y la intensidad del color.

El objeto se resuelve con pigmentos de la composición empírica



donde

45 RE es un metal del tercer subgrupo o un metal de las tierras raras,

EA es un metal alcalino-térreo, y

M es cualquier otro metal,

con $a=0,8-3$; $b=0,5-1,3$; $c=0,5-1,3$; $d=0-0,5$; $e=0-0,3$; $f=0-0,3$; $g=0-0,1$,

donde $e + f \geq 0,01$.

5 Sorprendentemente se ha comprobado, que los pigmentos claros, de color puro y de color fuerte dan resultado, si a los componentes conocidos TiO_2 , ZnO y SnO , así como opcionalmente también SnO_2 , se les añaden óxidos metálicos de tierras raras y/o alcalino-térreos.

10 RE es un metal del tercer subgrupo o un metal de tierras raras. Individualmente, estos son los elementos Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm Yb y Lu. Estos pueden encontrarse en los pigmentos conformes a la invención como óxidos bivalentes puros REO, óxidos trivalentes puros RE_2O_3 u óxidos tetravalentes puros REO_2 , así como también como óxidos de etapas de oxidación mixtas, que contengan, además del metal bivalente RE(II), también el metal trivalente RE(III) o, además del metal trivalente RE(III), también el metal tetravalente RE(IV). Por consiguiente, la composición estequiométrica entre REO y RE_2O_3 o entre RE_2O_3 y REO_2 puede variar, es decir, para $x = 1$ y varía de 1 a 2 en RE_xO_y . Así, los elementos itrio y lantano existen en los pigmentos conformes a la invención generalmente como Y_2O_3 o La_2O_3 . El elemento cerio existe en general como CeO_2 . El elemento praseodimio puede encontrarse tanto como Pr_2O_3 , como también como PrO_2 , como también en forma de óxidos mixtos de Pr(III)/Pr(IV) y presentan por ejemplo la composición estequiométrica Pr_6O_{11} . Otros óxidos mixtos del praseodimio son $Pr_{12}O_{22}$, $Pr_{11}O_{20}$, $Pr_{10}O_{18}$, Pr_9O_{16} , Pr_8O_{14} , Pr_7O_{12} y Pr_6O_{10} . Los elementos Eu y Yb pueden existir también como óxidos bivalentes estables EuO o YbO.

20 Los pigmentos preferentes conformes a la invención contienen por lo menos uno de los elementos itrio, lantano, cerio y praseodimio o dos o varios de estos elementos.

Los pigmentos conformes a la invención pueden tener en adelante un metal alcalino-térreo EA. Los metales alcalino-térreos preferidos son Ca, Sr y Ba, menos preferido es el Mg.

25 En un modo de operación de la invención son $e = 0,01-0,3$ y $f = 0,01-0,3$, es decir, el pigmento contiene, además de RE, también EA. EA se selecciona preferentemente entre Ca, Sr y Ba. En otro modo de operación son $e = 0,01-0,3$ y $f = 0$, es decir, el pigmento no contiene ningún EA. En ambos casos, RE se selecciona preferentemente entre Y, La, Ce y Pr. En otro modo de operación son $e = 0$ y $f = 0,01-0,3$, es decir, el pigmento no contiene ningún RE.

Preferentemente son $a = 1,0-3$, $b = 0,7-1,3$ y $c = 0,7-1,3$.

Preferentemente se hallan e, f en cada caso en el rango de 0,02-0,15, de manera especialmente preferente en el rango de 0,02-0,125.

30 Los pigmentos conformes a la invención pueden contener otros metales M. Los otros metales M preferidos se seleccionan entre Zr, Al y Si, que pueden existir en general como ZrO_2 , Al_2O_3 o SiO_2 o como óxidos mixtos de dos o más de los metales indicados. Metales M menos preferidos son V, Nb, Mo, W, Sb, Bi y Pb.

Objeto de la invención son también procedimientos para la producción de pigmentos conformes a la invención.

35 Según un procedimiento, se mezclan las materias primas oxídicas TiO_2 , ZnO , SnO , opcionalmente SnO_2 , RE_xO_y y/o EAO y opcionalmente M_uO_v o precursores de estos óxidos, como polvo seco, se recuece la mezcla a temperaturas entre 800 y 1100 °C en atmósfera de gas inerte y se muele el clínker de horno obtenido.

Mediante la síntesis en seco consistente en los pasos individuales mezcla de todas las materias primas, calcinación de la mezcla bruta y posterior molienda convencional (molienda húmeda o seca) se pueden producir los pigmentos conformes a la invención también a escala industrial sin particular esfuerzo.

40 En vez de los óxidos de los elementos citados pueden usarse también precursores de óxido, que se transforman en óxidos durante el calentamiento, como por ejemplo los hidróxidos, carbonatos óxidos hidratados y carbonatos básicos de los elementos citados.

Generalmente se agrega Y como Y_2O_3 , La como La_2O_3 , Ce como CeO_2 y Pr como Pr_6O_{11} .

45 Alternativamente, los pigmentos conformes a la invención pueden producirse también mediante disolución de las sales de los elementos titanio, zinc, estaño, RE y opcionalmente AE en agua con adición de ácido en una atmósfera inerte no-oxidante (por ejemplo, atmósfera de nitrógeno), precipitación de los hidróxidos u óxidos hidratados de titanio, zinc, estaño, RE y/o EA mediante adición de hidróxido alcalino, filtrado, lavado, secado y calcinado (recocido)

a temperaturas entre 800 y 1100 °C en atmósfera de gas inerte. Dichos elementos se disuelven preferentemente en forma de sus cloruros o nitratos.

5 La presencia de los elementos adicionales RE y/o EA conlleva un claro incremento de la saturación del color (croma), una considerable elevación de la intensidad del color y un considerable aumento de la luminosidad de los pigmentos, con un ligero desplazamiento simultáneo del color hacia el amarillo, en comparación con los pigmentos de la Fórmula $(\text{TiO}_2)_a(\text{ZnO})_b(\text{SnO})_c(\text{SnO}_2)_d$, que no contienen estos elementos adicionales. Mediante la proporción conforme a la invención de elementos adicionales RE y/o EA en los pigmentos se obtienen pigmentos muy brillantes, claros y de color fuerte.

10 Los pigmentos conformes a la invención se pueden emplear de diversos modos como colorante. Los ámbitos de empleo preferidos son el empleo de los pigmentos como colorante para el teñido de materiales de recubrimiento, tintas de impresión, tintas, plásticos y cauchos. Los materiales de recubrimiento son pinturas acuosas o conteniendo disolvente, así como pinturas en polvo, en las que los pigmentos conformes a la invención pueden utilizarse en solitario o en combinación con materiales de relleno, pigmentos blancos, de color o negros. Como ligante pueden usarse todos los ligantes habituales en el ámbito de las pinturas. Las pinturas, que pueden colorearse con los pigmentos conformes a la invención, son particularmente:

- Pinturas a base de aceite (a base de aceite de lino o aceites de poliuretano),
- Pinturas a base de celulosa (NC, CAB, CAP),
- Pinturas a base de caucho clorado,
- Pinturas vinílicas (a base de PVC, PVDF, copolímero de VC, acetato de polivinilo, dispersión de éster de polivinilo, alcohol de polivinilo, polivinilacetato, éter de polivinilo, poliestireno, copolímeros de estireno),
- Pinturas de acrilato,
- Pinturas alquídicas,
- Pinturas de poliéster saturado,
- Pinturas de poliéster insaturado,
- 25 • Pinturas de poliuretano (one pack, two pack),
- Pinturas epoxídicas,
- Pinturas de silicona,
- Pinturas de silicato (a base de silicato de sodio, silicatos alquídicos).

30 Estos sistemas de pintura se describen individualmente en D. Stoye, W. Freitag, Pinturas, Recubrimientos y Disolventes (Paints, Coatings and Solvents), 2ª Edición, 1998, Wiley-VCH.

35 También son posibles las combinaciones con pigmentos de efecto metálicos y/u oxídicos en forma de plaquitas y conducen a interesantes efectos de color dependientes del ángulo. Los pigmentos conformes a la invención se pueden emplear también favorablemente para la coloración de plásticos y mezclas de plásticos habituales, bien en solitario o en combinación con pigmentos blancos, de color y negros, y en combinación con todos los aditivos y estabilizadores usuales. Como plásticos apropiados pueden citarse PVC duro y blando, poliolefinas, así como todos los plásticos técnicos como ABS, poliestireno, poliamida, poliéster, policarbonato, poliétercetona, además de poliuretanos y sistemas de caucho. Los pigmentos pueden incorporarse por medio de técnicas habituales de mezcla, ensamblaje, amasado y extrusión. Los pigmentos son químicamente inertes y muy resistentes a la intemperie y a la temperatura, de forma que son igualmente apropiados para su uso en interiores y en exteriores. En aclarados de blanco, los pigmentos muestran, respecto de los pigmentos descritos en la US 4,448,608, una intensidad del color considerablemente mayor y son con ello claramente más productivos.

40 Los pigmentos muestran una alta reflectividad en el rango infrarrojo cercano y pueden con ello utilizarse favorablemente, en solitario o mezclados con otros pigmentos apropiados, así como materiales de relleno, en aquellos agentes de recubrimiento o artículos de plástico, que, al exponerse a la radiación solar, deberían limitar el calentamiento de interiores (por ejemplo, de edificios y vehículos).

45

ES 2 651 914 T3

Para Mezclas con pigmentos blancos se usan:

C.I. Pigmento White 4, 5, 6 y 7.

Para mezclas con pigmentos negros se emplean:

C.I. Pigmento Black 6, 7, 11, 26, 27, 28, 29, 30 y 32,

5 C.I. Pigmento Brown 29 y 35.

Para mezclas con pigmentos de color inorgánicos se emplean:

C.I. Pigmento Yellow 42, 34, 53, 161, 162, 163, 164, 184 y 189,

C.I. Pigmento Brown 24 y 37,

C.I. Pigmento Red 101 y 104,

10 C.I. Pigmento Blue 28 y 36,

C.I. Pigmento Green 17 y 50.

Para mezclas los pigmentos de color orgánicos apropiados proceden por ejemplo del grupo de los pigmentos de ftalocianina, de indantrona, de antrapirimidina, de dioxacina, de quinacridona, de perileno, de pirazoloquinazolona, de isoindolina, de isoindolinona, azopigmentos, pigmentos de dicetopirrolpirrol, de quinoftalona y de antraquinona.

15 Como ejemplos apropiados para las clases individuales de los pigmentos orgánicos cabe citar:

- Pigmentos de ftalocianina:

C.I. Pigmento Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16,

C.I. Pigmento Green 7, 36;

- Pigmentos de indantrona:

20 C.I. Pigmento 60;

- Pigmentos de antrapirimidina:

C.I. Pigmento Yellow 108;

- Pigmentos de dioxacina:

C.I. Pigmento Violet 23;

25 - Pigmentos de quinacridona:

C.I. Pigmento Red 122 y 202,

C.I. Pigmento Violet 19;

- Pigmentos de perileno:

C.I. Pigmento Red 123, 178, 179 y 224;

30 - Pigmentos de pirazoloquinazolona:

C.I. Pigmento Orange 67 y C.I. Pigmento Red 216;

- Pigmentos de isoindolina:

ES 2 651 914 T3

C.I. Pigmento Yellow 139 y 185,

C.I. Pigmento Orange 61 y 69,

C.I. Pigmento Red 257 y 260;

- Pigmentos de isoindolinona:

5 C.I. Pigmento Yellow 109, 110 y 173;

- Azopigmentos:

C.I. Pigmento Yellow 2, 13, 62, 74, 83, 151, 154, 168 y 191,

C.I. Pigmento Orange 5, 13, 34, 36, 64 y 67,

10 C.I. Pigmento Red 1, 2, 3, 4, 5, 23, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51,51:1, 53, 53:1, 57:1, 58:2, 58:4, 112, 144, 146, 148, 166, 170, 184, 214, 220, 221 y 251;

- Pigmentos de dicetopirrolpirrol:

C.I. Pigmento Orange 71 y 73,

C.I. Pigmento Red 254, 255, 264 y 272;

- Pigmentos de quinoftalona:

15 C.I. Pigmento Yellow 138 y 108;

- Pigmentos de antraquinona:

C.I. Pigmento Red 177.

Las mezclas de pigmentos contienen del 10 al 99 % en peso de los otros pigmentos inorgánicos y/u orgánicos y del 1 al 90 % en peso de los pigmentos conformes a la invención.

20 Como ejemplos de pigmentos en forma de plaquitas apropiados cabe citar:

- Pigmentos metálicos:

Pigmentos de aluminio, pigmentos de acero, pigmentos de zinc;

- Pigmentos metálicos recubiertos:

25 Pigmentos de aluminio recubiertos con óxido de hierro, pigmentos de aluminio recubiertos con dióxido de titanio, pigmentos de aluminio recubiertos con óxido de hierro/óxido de titanio, pigmentos de aluminio recubiertos con óxido de aluminio, pigmentos de aluminio recubiertos con óxido de aluminio/óxido de hierro, pigmentos de aluminio recubiertos con óxido de silicio, pigmentos de aluminio recubiertos con subóxido de silicio, pigmentos de aluminio recubiertos con óxido de silicio/óxido de hierro, pigmentos de aluminio recubiertos con fluoruro de magnesio/cromo;

- Pigmentos oxídicos recubiertos:

30 Pigmentos de mica recubiertos con óxido de titanio, pigmentos de mica recubiertos con óxido de hierro, pigmentos de mica recubiertos con óxido de titanio/óxido de hierro, pigmentos de óxido de aluminio recubiertos con óxido de titanio, pigmentos de óxido de aluminio recubiertos con óxido de hierro, pigmentos de óxido de aluminio recubiertos con óxido de titanio/óxido de hierro, pigmentos de vidrio recubiertos con óxido de titanio, pigmentos de vidrio recubiertos con óxido de hierro, pigmentos de vidrio recubiertos con óxido de titanio/óxido de hierro, pigmentos de SiO₂ recubiertos con óxido de titanio, pigmentos de SiO₂ recubiertos con óxido de hierro, pigmentos de SiO₂

35 recubiertos con óxido de titanio/óxido de hierro, pigmentos de mica recubiertos con óxido de hierro/óxido de silicio, pigmentos de mica recubiertos con óxido de titanio/óxido de silicio,

5 Pigmentos de vidrio recubiertos con óxido de hierro/óxido de silicio, pigmentos de vidrio recubiertos con óxido de titanio/óxido de silicio, pigmentos de óxido de aluminio recubiertos con óxido de hierro/óxido de silicio, pigmentos de óxido de aluminio recubiertos con óxido de titanio/óxido de silicio, pigmentos de mica recubiertos con óxido de titanio cubiertos con colorantes orgánicos y/o pigmentos orgánicos, pigmentos de mica recubiertos con óxido de hierro cubiertos con colorantes orgánicos y/o pigmentos orgánicos;

- Pigmentos de cloruro de óxido de bismuto;

- Pigmentos de óxido de hierro en forma de plaquitas.

Las mezclas de pigmentos contienen del 10 al 99 % en peso de los pigmentos en forma de plaquitas y del 1 al 90 % en peso de los pigmentos conformes a la invención.

10 La invención se describe más a fondo mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Para la producción de los pigmentos se utilizan los óxidos metálicos especificados a continuación:

TiO₂: Anatas Kronos 1001

ZnO: de Riedel-de-Haen

15 SnO: al 99%, ABCR GmbH & Co. KG

SnO₂: Tego RL de Elektro Thermit GmbH

La₂O₃: 99,98% de Fluka

CeO₂: > al 99% de Fluka

Y₂O₃: de ABCR GmbH & Co. KG

20 La síntesis de los pigmentos se lleva a cabo en una ampolla de cuarzo rotatoria con 500 ml de contenido, situada en un horno de válvula calentado eléctricamente. La ampolla se cierra tras el llenado de la mezcla bruta de pigmento con un tapón, que tiene en cada caso una abertura para un conducto de alimentación de gas y un conducto de descarga de gas, así como para un termoelemento. A través del termoelemento se regula la temperatura del horno de válvula. A través del conducto de introducción de gas se conduce, con una velocidad de dosificación constante de
25 10 - 15 NI/h, una corriente de nitrógeno a través de la ampolla. Rotando la ampolla de cuarzo se inertiza media hora con nitrógeno, entonces se calienta en 1 h a 900 °C y se mantiene 1 h a esta temperatura. A continuación, se enfría bajo nitrógeno hasta temperatura ambiente. El pigmento calcinado (clínker de horno) se muele a continuación.

30 Para la molienda se llena un recipiente de molienda de porcelana de 500 ml de capacidad con 30 g de clínker de horno con 60 g de agua potable y 250 g de esferas de molienda de vidrio (2 mm de diámetro) y se muele en un molino de bolas vibratorio (Fab. Retsch) durante 10 min. Las bolas de molienda se separan de la suspensión de pigmento a través de un tamiz, la suspensión se filtra, el pigmento se seca en el secador por aire de circulación durante 1 h a 160 °C y a continuación se desaglomera durante 15 s en el mezclador Braun.

35 Para evaluar las propiedades colorantes de los pigmentos se hacen preparaciones de pigmentos en pasta de plastisol de PVC, que se endurecen por calentamiento de 15 minutos a 160 °C en el secador por aire de circulación. Tras el endurecimiento, el plastisol pigmentado se mide colorimétricamente con un espectrofotómetro Optronik multi-destello. Los pigmentos se miden en tono completo (sólo pigmento de color) para determinar el tono de color HGD, croma C* y luminosidad L* y en aclarado de blanco, consistente en 1 parte de pigmento de color + 3 partes de rutilo Kronos 2056, => correspondiente a un brillo de 1:4, para determinar el equivalente de intensidad del color (FAE). Además, el ejemplo comparativo 1 tiene el valor fijado arbitrariamente de FAE = 160. Un valor de FAE de 80 de otro
40 pigmento significa entonces doble intensidad del color, un valor de FAE de 320 media intensidad del color. Como pigmento comparativo se utiliza un producto de la composición (TiO₂)_{1,6}(ZnO)₁(SnO)₁.

Composición del plastisol: 40 partes en peso de ftalato de dinonilo (PalatinoI®N) y 60 partes partes en peso de PVC (Vestolit®7012).

Producción de una pasta de tono completo:

0,6 g de pigmento de color se dispersan con 6 g de plastisol en una moleta JEL 25.86 (Fab. Engelsmann) con 100 revoluciones bajo 50 kg de peso. La pasta de pigmento de color producida se raclea con un aplicador de película (Fab. Erichsen) por medio de rasqueta plana en un grosor de película de 800 mm sobre una placa de cristal y tras un corto periodo de aireación se endurece durante 15 min a 160 °C en el secador por aire de circulación.

5 Producción de una pasta de aclarado de blanco:

0,15 g de pigmento de color y 0,45 g de pigmento de rutilo se dispersan con 6 g de plastisol en una moleta Engelsmann JEL 25.86 con 150 revoluciones bajo 75 kg de peso. La pasta de pigmento de color-blanco producida se raclea con un aplicador de película (Fab. Erichsen) por medio de rasqueta plana en un grosor de película de 800 mm sobre una placa de cristal y tras un corto periodo de aireación se endurece durante 15 min a 160 °C en el secador por aire de circulación.

10 Tras el enfriamiento, las extracciones de rasqueta, situadas aún sobre la lámina de cristal, se miden colorimétricamente por el lado opuesto al cristal con el espectrofotómetro multi-destello (Fab. Optronic) y se realiza el cálculo de la intensidad del color y de los valores de color L* (luminosidad), C* (croma = saturación del color) y HGD (ángulo del tono del color) según el CIELab con el programa BCSWIN (sistema de color de BASF). Se evalúan los datos obtenidos para un ángulo de medición de 45°.

Ejemplo comparativo 1

Producción del pigmento $(\text{TiO}_2)_{1,6}(\text{ZnO})_1(\text{SnO})_1$

20 23,88 g de TiO_2 , 25,44 g de SnO_1 y 15,2 g de ZnO se pesan en una botella de plástico de 250 ml con 250 g de esferas de esteatita (8 mm de diámetro) y se mezclan en seco en un mezclador intensivo (Fab. Skandex) durante 30 min. La mezcla bruta se transfiere a la ampolla de cuarzo y a continuación se calienta en nitrógeno (10 -15 l/h) en 1 h a 900 °C y se recuece a 900 °C durante 1 h. El clínker de horno se muele como se ha descrito arriba en un molino vibratorio de porcelana. Tras el secado y desaglomerado, se realizan las coloraciones de plastisol y se miden colorimétricamente. La medición del color proporciona los siguientes valores:

Razón molar			Brillo	Purton		
TiO ₂	SnO	ZnO	FAE	HGD	C*	L*
1,6	1	1	160	59,0	79,2	54,1

25 **Ejemplo comparativo 2**

Producción del pigmento $(\text{TiO}_2)_{1,6}(\text{ZnO})_1(\text{SnO})_{0,8}$

Se pesan 23,88 g de TiO_2 , 20,35 g de SnO y 15,2 g de ZnO y se procesan como en el ejemplo comparativo 1. La medición del color da los siguientes valores:

Razón molar			Brillo	Purton		
TiO ₂	SnO	ZnO	FAE	HGD	C*	L*
1,6	0,8	1	184	60,2	72,6	54,5

30 El pigmento es claramente más débil en color, algo más amarillo y considerablemente más turbio que el pigmento según el ejemplo comparativo 1.

Ejemplos comparativos 3 a 6

Producción de pigmentos $(\text{TiO}_2)_{1,6}(\text{ZnO})_1(\text{SnO})_{1-x}(\text{SnO}_2)_x$

35 En los ejemplos comparativos 3 - 6 se sustituye una parte del SnO por SnO_2 . La síntesis y evaluación se lleva a cabo como en el ejemplo 1. La Tabla muestra las concentraciones de las materias primas utilizadas y los resultados de los ensayos del color.

	Peso neto (g)				Razón molar				Brillo	Purton		
	TiO ₂	SnO	SnO ₂	ZnO	TiO ₂	SnO	SnO ₂	ZnO	FAE	HGD	C*	L*
Ej. c. 3	23,88	24,14	1,41	15,2	1,6	0,95	0,05	1	154	59,7	81,0	55,0
Ej. c. 4	23,88	22,87	2,82	15,2	1,6	0,9	0,1	1	154	61,3	76,5	55,2
Ej. c. 5	23,88	21,6	4,22	15,2	1,6	0,85	0,15	1	162	61,1	80,7	57,5
Ej. c. 6	23,88	20,33	5,63	15,2	1,6	0,8	0,2	1	169	62,7	79,0	59,9

Mediante la sustitución parcial de SnO por SnO₂, los pigmentos se vuelven algo más amarillentos y algo más claros. La intensidad del color es al 5 ó 10% molar de SnO₂ algo mayor que sin sustitución por SnO₂ y cae a mayor proporción de SnO₂.

5 **Ejemplos 1 a 7**

Producción de pigmentos (TiO₂)_a(ZnO)_b(SnO)_c(La₂O₃)_e

En los ejemplos 1 - 7 se sustituye, en comparación con el ejemplo comparativo 1, una parte del SnO por La₂O₃. La síntesis y evaluación se lleva a cabo como se describe en el ejemplo 1. La Tabla muestra las concentraciones de las materias primas utilizadas y los resultados de los ensayos del color.

	Peso neto (g)				Razón molar				Brillo	Purton		
	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	ZnO	FAE	HGD	C*	L*
Ej. 1	23,88	24,81	0,76	15,2	1,6	0,975	0,0125	1	132	61,6	79,5	56,2
Ej. 2	23,88	24,17	1,52	15,2	1,6	0,95	0,025	1	108	64,1	81,5	58,1
Ej. 3	23,88	23,54	2,28	15,2	1,6	0,925	0,0375	1	100	64,1	83,4	58,6
Ej. 4	23,88	22,9	3,04	15,2	1,6	0,9	0,05	1	109	64,7	84,6	63,5
Ej. 5	23,88	21,62	4,56	15,2	1,6	0,85	0,075	1	103	64,2	85,9	63,1
Ej. 6	23,88	20,99	5,33	15,2	1,6	0,825	0,0875	1	119	63,5	83,5	60,5
Ej. 7	23,88	20,35	6,09	15,2	1,6	0,8	0,1	1	124	66,6	77,7	60,6

10

Mediante la sustitución creciente de SnO por La₂O₃, los pigmentos se vuelven más amarillentos. Hasta una proporción de 0,075 moles de La₂O₃ por 1,6 moles de TiO₂ aumentan la intensidad del color, la saturación del color y particularmente la luminosidad de los pigmentos de manera totalmente considerable, a aún mayor proporción de La₂O₃, los pigmentos pierden de nuevo algo de intensidad del color, saturación del color y luminosidad.

15 El diagrama de difracción en polvo de rayos X de la composición conforme al ejemplo 7 muestra la localización de las cinco reflexiones principales casi inalteradas respecto del pigmento comparativo que no contiene ningún La₂O₃.

Ejemplos 8 - 11

Producción de pigmentos (TiO₂)_a(ZnO)_b(SnO)_c(CeO₂)_e

En los ejemplos 8 - 11 se sustituye, en comparación con el ejemplo comparativo 1, una parte del SnO por CeO₂. La síntesis y evaluación se lleva a cabo como en el ejemplo 1. La Tabla muestra las concentraciones de las materias primas utilizadas y los resultados de los ensayos de color.

20

	Peso neto (g)				Razón molar				Brillo	Purton			
	TiO ₂	SnO	CeO ₂	ZnO	TiO ₂	SnO	CeO ₂	ZnO	FAE	HGD	C*	L*	
Ej. 8	23,88	24,79	0,8	15,2	1,6	0,975	0,025	1	93	64,0	85,8	57,9	
Ej. 9	23,88	24,16	1,61	15,2	1,6	0,95	0,05	1	93	64,7	85,0	59,3	
Ej. 10	23,88	23,53	2,41	15,2	1,6	0,925	0,075	1	95	64,7	84,5	59,7	
Ej. 11	23,88	22,9	3,22	15,2	1,6	0,9	0,1	1	95	65,1	83,0	59,3	

La sustitución parcial de SnO por CeO₂ vuelve a los pigmentos más amarillentos, considerablemente más puros, más claros y considerablemente más intensos en color que el pigmento según el ejemplo comparativo 1. Este efecto se da aproximadamente en la misma medida para todos los porcentajes de CeO₂.

5 **Ejemplo 12**

Producción de un pigmento (TiO₂)_a(ZnO)_b(SnO)_c(La₂O₃)_e(CeO₂)_e

En el ejemplo 12 se sustituye una parte del SnO por una combinación de La₂O₃ y CeO₂. La síntesis y evaluación se lleva a cabo como en el ejemplo 1. La Tabla muestra las concentraciones de las materias primas utilizadas y los resultados de los ensayos de color.

	Peso neto (g)				
	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	CeO ₂	ZnO
Ej. 12	23,88	21,62	3,04	1,61	15,2

10

	Peso neto (g)					Brillo	Purton			
	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	CeO ₂	ZnO	FAE	HGD	C*	L*	
Ej. 12	23,88	21,62	3,04	1,61	15,2	93	64,7	85,0	59,3	

La sustitución parcial de SnO por La₂O₃ y CeO₂ vuelve al pigmento más amarillento, considerablemente más puro, claramente más claro y considerablemente más intenso en color que el pigmento según el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 13

15 Producción de un pigmento (TiO₂)_a(ZnO)_b(SnO)_c(Y₂O₃)_e

En el ejemplo 13 se sustituye una parte del SnO por Y₂O₃. La síntesis y evaluación se lleva a cabo como en el ejemplo 1. La Tabla muestra las concentraciones de las materias primas utilizadas y los resultados de los ensayos de color.

	Peso neto (g)				Razón molar				Brillo	Purton			
	TiO ₂	SnO	Y ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	SnO	Y ₂ O ₃	ZnO	FAE	HGD	C*	L*	
Ej. 13	23,88	24,17	1,06	15,2	1,6	0,95	0,025	1	97	63,4	83,4	56,7	

20 La sustitución parcial de SnO por Y₂O₃ vuelve al pigmento más amarillento, claramente más puro, algo más claro y considerablemente más intenso en color que el pigmento según el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 14

Producción de un pigmento $(\text{TiO}_2)_a(\text{ZnO})_b(\text{SnO})_c(\text{SnO}_2)_d(\text{La}_2\text{O}_3)_e$

En el ejemplo 14 se sustituye una parte del SnO por una combinación de La_2O_3 y SnO_2 . La síntesis y evaluación se lleva a cabo como en el ejemplo 1. La Tabla muestra las concentraciones de las materias primas utilizadas y los resultados de los ensayos de color.

5

	Peso neto (g)				
	TiO ₂	SnO	SnO ₂	La ₂ O ₃	ZnO
Ej. 14	23,88	17,75	5,63	3,04	15,2

	Peso neto (g)					Brillo FAE	Purton		
	TiO ₂	SnO	SnO ₂	La ₂ O ₃	ZnO		HGD	C*	L*
Ej. 14	1,6	0,7	0,2	0,05	1	127	64,9	82,4	64,3

10 La sustitución parcial de SnO por SnO_2 y La_2O_3 vuelve al pigmento más amarillento, evidentemente más puro, considerablemente más claro y evidentemente más intenso en color que los pigmentos según el ejemplo comparativo 2.

Ejemplo 15

Producción de un pigmento $(\text{TiO}_2)_a(\text{ZnO})_b(\text{SnO})_c(\text{La}_2\text{O}_3)_e$

En el ejemplo 15 se añade, en comparación con el ejemplo comparativo 1, además La_2O_3 . La síntesis y evaluación se lleva a cabo como en el ejemplo 1. La Tabla muestra las concentraciones de las materias primas utilizadas y los resultados de los ensayos de color.

15

	Peso neto (g)				Razón molar				Brillo FAE	Purton		
	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	ZnO		HGD	C*	L*
Ej. 15	23,88	25,44	4,56	15,2	1,6	1	0,075	1	89	65,1	82,4	57,4

La adición de La_2O_3 a la receta base del ejemplo comparativo 1 vuelve al pigmento más amarillento, claramente más puro, algo más claro y considerablemente más intenso en color que el pigmento según el ejemplo comparativo 1.

Ejemplos 16 y 17

Producción de pigmentos $(\text{TiO}_2)_{1,6}(\text{ZnO})_1(\text{SnO})_{1-x}(\text{Pr}_6\text{O}_{11})_y$

En los ejemplos 16 y 17 se sustituye una parte del SnO por Pr_6O_{11} . La síntesis y evaluación se lleva a cabo como se describe en el ejemplo 1. La Tabla muestra las concentraciones de las materias primas utilizadas y los resultados de los ensayos de color.

25

ES 2 651 914 T3

	Peso neto (g)				Razón molar				Brillo	Purton		
	TiO ₂	SnO	Pr ₆ O ₁₁	ZnO	TiO ₂	SnO	Pr ₆ O ₁₁	ZnO	FAE	HGD	C*	L*
Ej. 16	23,88	24,16	1,592	15,2	1,6	0,95	0,008	1	94	65,6	79,8	46,5
Ej. 17	23,88	21,62	4,78	15,2	1,6	0,85	0,025	1	103	63,6	85,2	60,3

5 La sustitución parcial de SnO por Pr₆O₁₁ vuelve los pigmentos más amarillentos y considerablemente más intensos en color que el pigmento según el ejemplo comparativo 1. El pigmento en el ejemplo 16 es evidentemente más oscuro que en el ejemplo comparativo 1, mientras que el pigmento en el ejemplo 17 es claramente más claro y puro que en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplos 18 a 21

Producción de pigmentos (TiO₂)_{1,6}(ZnO)₁(SnO)_{0,9}(EAO)_{0,1}

10 En los ejemplos 18 a 21 se sustituye una parte del SnO por compuestos alcalino-térreos, que se transforman durante la calcinación en los correspondientes óxidos alcalino-térreos (MeO). La síntesis y evaluación se lleva a cabo como se describe en el ejemplo 1. La Tabla muestra las concentraciones de las materias primas utilizadas y los resultados de los ensayos de color.

	EAX=	Peso neto (g)				Razón molar				Brillo	Purton		
		TiO ₂	SnO	EAX	ZnO	TiO ₂	SnO	EAO	ZnO	FAE	HGD	C*	L*
Ej. 18	MgCO ₃	23,88	22,9	1,75	15,2	1,6	0,9	0,1	1	144	63,0	72,8	54,1
Ej. 19	Ca(OH) ₂	23,88	22,9	1,44	15,2	1,6	0,9	0,1	1	75	66,8	83,1	58,8
Ej. 20	Sr(OH) ₂ x8H ₂ O	23,88	22,9	4,97	15,2	1,6	0,9	0,1	1	84	68,6	86,6	64,2
Ej. 21	Ba(OH) ₂ x8H ₂ O	23,88	22,9	5,9	15,2	1,6	0,9	0,1	1	104	65,8	85,3	62,6

15 La evaluación del color de los pigmentos elaborados muestra una clara diferencia entre el magnesio, por un lado, y su mayor homólogo, por otro lado. Mientras que el magnesio vuelve al pigmento claramente más turbio que en el ejemplo comparativo, calcio, estroncio y bario originan, respecto al ejemplo comparativo 1, una modificación considerable en la dirección de pigmentos más amarillentos, puros, claros e intensos en color.

Ejemplos 22 y 23

Producción de pigmentos (TiO₂)_{1,6}(ZnO)₁(SnO)₁(EAO)_{0,1}

20 En los ejemplos 22 y 23 se añaden, en comparación con la estequiometría del ejemplo comparativo 1, además porcentajes de compuestos metálicos alcalino-térreos, que, durante la calcinación, se transforman en los correspondientes óxidos metálicos alcalino-térreos (EAO). La síntesis y evaluación se lleva a cabo como en el ejemplo 1. La Tabla muestra las concentraciones de las materias primas utilizadas y los resultados de los ensayos de color.

	EAX=	Peso neto (g)				Razón molar				Brillo	Purton		
		TiO ₂	SnO	EAX	ZnO	TiO ₂	SnO	EAO	ZnO	FAE	HGD	C*	L*
Ej. 22	MgCO ₃	23,88	25,44	1,75	15,2	1,6	1	0,1	1	128	63,8	78,2	55,8
Ej. 23	Ca(OH) ₂	23,88	25,44	1,44	15,2	1,6	1	0,1	1	74	66,6	83,7	57,5

5 Como en el ejemplo 18, una proporción de magnesio en la receta origina un empeoramiento de la saturación del color (C*) respecto al ejemplo comparativo 1, mientras que la presencia de calcio conlleva un claro aumento de la saturación del color, de la luminosidad y de la intensidad del color.

Ejemplo 24

Producción de un pigmento (TiO₂)_{1,6}(ZnO)₁(SnO)_{0,9}(La₂O₃)_{0,05}(CaO)_{0,1}

10 En el ejemplo 24 se sustituye una parte del SnO por La₂O₃ y se añade además una proporción de CaO. La síntesis y evaluación se lleva a cabo de manera análoga a la descrita en el ejemplo 1. La Tabla muestra las concentraciones de las materias primas utilizadas y los resultados de los ensayos de color.

	Peso neto (g)					Razón molar					Brillo	Purton		
	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	Ca(OH) ₂ x8H ₂ O	ZnO	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	CaO	ZnO	FAE	HGD	C*	L*
Ej. 24	23,88	22,9	3,04	1,44	15,2	1,6	0,9	0,05	0,1	1	84	65,7	86,7	61,6

La adición de La₂O₃ y CaO conlleva considerablemente mayor intensidad del color, considerablemente mayor saturación y considerablemente mayor luminosidad respecto del ejemplo comparativo 1.

Ejemplos 25 a 28 y Ejemplos comparativos 3 a 6

15 Producción de pigmentos (TiO₂)_x(ZnO)₁(SnO)_{0,85}(La₂O₃)_{0,075} y (TiO₂)_x(ZnO)₁(SnO)₁(La₂O₃)_{0,075}

En los ejemplos 25 a 28 y los ejemplos comparativos 3 bis 6 se emplea una proporción diferente de dióxido de titanio, en cada caso con y sin adición de La₂O₃. La síntesis y evaluación se lleva a cabo de manera análoga al ejemplo 1. La Tabla muestra las concentraciones de las materias primas utilizadas y los resultados de los ensayos de color.

	Peso neto (g)				Razón molar				Brillo	Purton		
	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	ZnO	FAE	HGD	C*	L*
Ej. c. 3	14,93	25,44		15,2	1	1		1	156	68,0	63,4	51,9
Ej. 25	14,93	25,44	4,56	15,2	1	1	0,075	1	130	76,0	61,8	55,0
Ej. c. 4	17,91	25,44		15,2	1,2	1		1	143	65,2	68,7	51,6

ES 2 651 914 T3

Ej. 26	17,91	21,62	4,56	15,2	1,2	0,85	0,075	1	119	70,5	67,5	55,4
Ej. c. 5	20,88	25,44		15,2	1,4	1		1	160	60,0	77,3	53,3
Ej. 27	20,88	21,62	4,56	15,2	1,4	0,85	0,075	1	105	65,9	82,6	60,0
Ej. c. 6	37,31	25,44		15,2	2,5	1		1	185	60,3	72,1	54,8
Ej. 28	37,31	25,44	4,56	15,2	2,5	1	0,075	1	115	65,0	74,7	59,0

5 La evaluación del color de los pigmentos elaborados muestra para todos los porcentajes de dióxido de titanio empleados una clara diferencia entre los productos libres de La_2O_3 y los que lo contienen. Generalmente, mediante la adición de La_2O_3 , los pigmentos se vuelven más amarillentos, puros, claros e intensos en color. Los ejemplos 25 y 26 muestran, que para una proporción de dióxido de titanio de 1,2 y menor, mediante la adición de La_2O_3 , se mejoran la luminosidad y la intensidad del color, mientras que el cromatismo retrocede algo.

Ejemplos 29 a 31 y Ejemplos comparativos 7 a 9

Producción de pigmentos $(\text{TiO}_2)_{1,6}(\text{ZnO})_1(\text{SnO})_z(\text{La}_2\text{O}_3)_{0,075}$

10 En los ejemplos 29 a 31 y los ejemplos comparativos 7 a 9 se utiliza una proporción diferente de óxido de estaño, en cada caso con y sin adición de La_2O_3 . La síntesis y evaluación se lleva a cabo de manera análoga al ejemplo 1. La Tabla muestra las concentraciones de las materias primas utilizadas y los resultados de los ensayos de color.

	Peso neto (g)				Razón molar				Brillo	Purton		
	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	ZnO	FAE	HGD	C*	L*
Ej. c. 7	23,88	16,53		15,2	1,6	0,65		1	184	61,6	71,2	58,1
Ej. 29	23,88	16,53	4,56	15,2	1,6	0,65	0,075	1	138	65,0	73,4	59,5
Ej. c. 8	23,88	20,35		15,2	1,6	0,8		1	184	60,2	72,6	54,5
Ej. 30	23,88	20,35	4,56	15,2	1,6	0,8	0,075	1	103	65,6	78,3	59,0
Ej. c. 9	23,88	30,53		15,2	1,6	1,2		1	151	60,7	77,6	50,1
Ej. 31	23,88	30,53	4,56	15,2	1,6	1,2	0,075	1	80	68,0	79,7	56,7

15 La evaluación del color de los pigmentos elaborados muestra para todos los porcentajes de óxido de estaño empleados una clara diferencia entre los productos libres de La_2O_3 y los que lo contienen. Mediante la adición de La_2O_3 , los pigmentos se vuelven más amarillentos, puros, claros e intensos en color.

Ejemplos 32 y 33 y Ejemplos comparativos 10 y 11

Producción de pigmentos $(\text{TiO}_2)_{1,6}(\text{ZnO})_y(\text{SnO})_1(\text{La}_2\text{O}_3)_{0,075}$

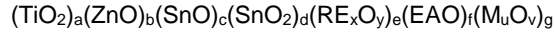
5 En los ejemplos 32 y 33 y los ejemplos comparativos 10 y 11 se emplea una proporción diferente de óxido de zinc, en cada caso con y sin adición de La_2O_3 . La síntesis y evaluación se lleva a cabo de manera análoga a la descrita en el ejemplo 1. La Tabla muestra las concentraciones de las materias primas utilizadas y los resultados de los ensayos de color.

	Peso neto (g)				Razón molar				Brillo	Purton		
	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	ZnO	FAE	HGD	C*	L*
Ej. c. 10	23,88	25,44		12,92	1,6	1		0,85	160	63,1	69,1	51,5
Ej. 32	23,88	25,44	4,56	12,92	1,6	1	0,075	0,85	95	64,5	84,3	58,3
Ej. c. 11	23,88	25,44		18,24	1,6	1		1,2	122	60,4	75,0	51,9
Ej. 33	23,88	25,44	4,56	18,24	1,6	1	0,075	1,2	89	67,5	77,2	57,8

10 La adición de La_2O_3 conlleva considerablemente mayor intensidad del color, considerablemente mayor saturación y considerablemente mayor luminosidad respecto a los pigmentos sin adición de lantano.

REIVINDICACIONES

1. Pigmento de la composición empírica



donde

5 RE es un metal del tercer grupo de transición o un metal de tierras raras,

EA es un metal alcalino-térreo, y

M es cualquier otro metal,

con $a=0,8-3$; $b=0,5-1,3$; $c=0,5-1,3$; $d=0-0,5$; $e=0-0,3$; $f=0-0,3$; $g=0-0,1$,

donde $e + f \geq 0,01$.

10 2. Pigmento según la reivindicación 1, caracterizado porque RE se selecciona entre los elementos itrio, lantano, cerio, praseodimio y sus mezclas.

3. Pigmento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque EA se selecciona entre los elementos calcio, estroncio y bario y sus mezclas.

4. Pigmento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque $a = 1,0-3$; $b=0,7-1,3$; $c=0,7-1,3$.

15 5. Pigmento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque $f = 0$.

6. Pigmento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque e y f son en cada caso de 0,01 a 0,3.

7. Pigmento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque $e = 0$.

20 8. Procedimiento para la producción de un pigmento, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se mezclan TiO_2 , ZnO , SnO , opcionalmente SnO_2 , RE_xO_y y/o EAO y opcionalmente M_uO_v o sus compuestos precursores como polvo seco, se recuece la mezcla pulverulenta a temperaturas entre 800 y 1100 °C en atmósfera de gas inerte y se muele el clínker de horno obtenido.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque Y se utiliza como Y_2O_3 , La como La_2O_3 , Ce como CeO_2 y Pr como Pr_6O_{11} .

10. Mezclas de pigmentos conteniendo

25 a) del 1 al 90 % en peso de un pigmento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7, y

b) del 10 al 99 % en peso de uno o de varios pigmentos inorgánicos u orgánicos adicionales y/o de uno o de varios pigmentos de efecto metálicos u oxidicos en forma de placas.

11. Empleo de pigmentos, como se definen en una de las reivindicaciones 1 a 7, como colorante para el teñido de materiales de recubrimiento, tintas de impresión, tintas, plásticos y cauchos.