

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 788**

51 Int. Cl.:

**C01G 41/00** (2006.01)

**C09C 1/00** (2006.01)

**C09C 1/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2014 PCT/IB2014/061785**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2014 WO14195829**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2014 E 14806961 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 3004254**

54 Título: **Pigmento rojo inorgánico**

30 Prioridad:

**03.06.2013 EP 13170201**

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

**22.11.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MUTAMBI, EMILY MBAYISI;  
WOSYLUS, ARON;  
KUJAT, CHRISTOF;  
DAMM, PETRA y  
OSWALD, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 690 788 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

Pigmento rojo inorgánico

5 La presente invención se refiere a un pigmento con base en Color Index (C.I.) Pigment Orange 82, especialmente un pigmento mixto de óxido metálico a base de óxido de titanio, óxido de zinc, óxido de estaño que comprende óxido de tungsteno y opcionalmente sílice, otros óxidos metálicos y/o sulfuros metálicos, a un proceso para fabricar el mismo y a su uso como colorante en diversas aplicaciones.

10 Los pigmentos de molibdato cromato de plomo se usan a menudo cuando se desean coloraciones rojas. Sin embargo, el uso de pigmentos que contienen cromato y pigmentos que contienen plomo está disminuyendo debido a las restricciones y requisitos ambientales, y los pigmentos rojos orgánicos como los pigmentos de dicetopirrololpirrol o los pigmentos azo entran en consideración para reemplazar los pigmentos de cromato de plomo. Los pigmentos orgánicos, sin embargo, a menudo son inferiores en algunas propiedades de rendimiento como opacidad y durabilidad.

Se conocen pigmentos con tonos naranja rojizo basados en C.I. Pigment Orange 82 (óxido de titanio, óxido de zinc y óxido de estaño). Un pigmento disponible comercialmente es, por ejemplo, Sicopal® Orange L 2430.

15 El documento US 4,448,608 describe colorantes con la composición  $(\text{TiO}_2)_a(\text{ZnO})_b(\text{SnO})_c(\text{SnO}_2)_d$ . La estructura cristalina de los pigmentos es desconocida. Dependiendo de las proporciones molares de a, b, c y d en los óxidos de metal, se obtienen pigmentos de diferentes colores que van desde tonos amarillos y naranja hasta tonos verdes, marrones o grises. Los tonos preferidos son naranja y amarillo. Crítica para el color es la fracción de Sn(II) (como SnO) en el cristal. Las composiciones preferidas para pigmentos naranja son composiciones en las que  $a = 1$  a 3,  $b = 1$ ,  $c = 1$  y  $d = 0$ . A medida que aumenta la cantidad de  $\text{SnO}_2$  ( $d > 0$ ), el matiz se desplaza hacia amarillo. Si se reduce la fracción 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 pálido.

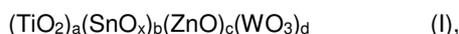
20 El documento WO-A-2008/083897 divulga un pigmento inorgánico que tiene la estructura de fórmula  $(\text{TiO}_2)_a(\text{ZnO})_b(\text{SnO})_c(\text{SnO}_2)_d(\text{RE}_x\text{O}_y)_3(\text{AEO})_f(\text{M}_i\text{O}_v)_g$ , en donde RE es preferiblemente Y, La, Ce y Pr, AE es un metal alcalinotérreo, M es otro metal y  $a=0.8-3$ ;  $b=0.5-1.3$ ;  $c=0.5-1.3$ ;  $d=0-0.5$ ;  $e=0-0.3$ ;  $f=0-0.3$  y  $g=0-0.1$  y  $e+f \geq 0.1$ . La presencia de elementos RE y/o AE conduce a un ligero cambio de color hacia el amarillo, en comparación con los pigmentos de  $(\text{TiO}_2)_a(\text{ZnO})_b(\text{SnO})_c(\text{SnO}_2)_d$ .

Por lo tanto, todavía hay una necesidad de pigmentos inorgánicos que abra el espacio de color a coloraciones rojas para tener una alternativa adecuada para los pigmentos de molibdato cromato de plomo.

30 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un pigmento inorgánico que exhibe los colores deseados como coloraciones rojas, alta opacidad y/o alto cromatismo combinado con propiedades de rendimiento sobresalientes como la resistencia a la intemperie en diversas aplicaciones.

Se ha encontrado un pigmento rojo inorgánico que exhibe las características de rendimiento deseadas de buena resistencia a la intemperie, resistencia química y/o propiedades de color.

35 Por consiguiente, en un primer aspecto, la invención se refiere a un pigmento que comprende óxido de titanio, óxido de estaño, óxido de zinc y óxido de tungsteno, en donde las relaciones molares de los óxidos corresponden a una composición de fórmula



en donde

SnO<sub>x</sub> comprende SnO y SnO<sub>2</sub> en una relación molar de SnO: SnO<sub>2</sub> de 0.70: 0.30 a 1.0: 0;

40  $0.8 \leq a \leq 3.0$ ;

$0.3 \leq b \leq 2.0$ ;

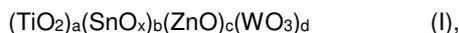
$0.3 \leq c \leq 1.3$ ; y

$0.01 \leq d \leq 0.8$ .

45 Preferiblemente, el pigmento es un pigmento de fórmula (I), en donde  $1.1 \leq a \leq 2.4$ ;  $0.5 \leq b \leq 1.5$ ;  $0.4 \leq c \leq 1.1$ ; y  $0.1 \leq d \leq 0.6$ ; más preferiblemente, en donde  $1.3 \leq a \leq 2.1$ ;  $0.5 \leq b \leq 1.4$ ;  $0.4 \leq c \leq 1.1$ ; y  $0.1 \leq d \leq 0.5$ .

Opcionalmente, el pigmento comprende uno o más óxidos y/o sulfuros. Por consiguiente, en un aspecto preferido, la invención se refiere a un pigmento que comprende óxido de titanio, óxido de estaño, óxido de zinc y óxido de tungsteno

y opcionalmente al menos un óxido ( $E_yO_z$ ) y/o sulfuro, en donde las relaciones molares de los óxidos corresponden a una composición de fórmula



en donde

5  $SnO_x$  comprende  $SnO$  y  $SnO_2$  en una relación molar de  $SnO: SnO_2$  de 0.7: 0.3 a 1: 0;  $0.8 \leq a \leq 3.0$ ;

$0.3 \leq b \leq 2.0$ ;

$0.3 \leq c \leq 1.3$ ; y

$0.01 \leq d \leq 0.8$ .

10 El óxido opcional ( $E_yO_z$ ) puede ser un óxido como el  $SiO_2$  o un óxido de metal. Los óxidos metálicos adecuados pueden derivarse de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, Al, Ga, In, Ge, Sb, Bi o metales de transición como Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu o metales de tierras raras como Y, La, Ce o Eu. Ejemplos adecuados de metales alcalinos son Na, K, Rb y Cs, preferiblemente K. Ejemplos adecuados de metales alcalinotérreos son Mg, Ca, Sr y Ba, preferiblemente Ca y Ba. El sulfuro opcional puede ser un sulfuro de Zn, Sn, E o una combinación de los mismos.

Por consiguiente, la presente invención se refiere preferiblemente a un pigmento de composición empírica de fórmula

15  $(TiO_2)_a(SnO_x)_b(ZnO)_c(WO_3)_d \quad (I)$

o de fórmula



En donde

20  $SnO_x$  comprende  $SnO$  y  $SnO_2$  en una relación molar de  $SnO: SnO_2$  de 0.7: 0,3 a 1: 0;  $E_yO_z$  es un óxido de un elemento seleccionado Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Si, Ge, Sb, Bi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, La, Ce, Eu o una combinación de los mismos;

$SnO_x$  y/o  $ZnO$  pueden ser parcialmente reemplazados por el sulfuro correspondiente;

$E_yO_z$  puede ser parcial o completamente reemplazado por  $E_yS_z$ ;

y varía de 1 a 2; z varía de 1 a 5;

25  $0.8 \leq a \leq 3.0$ ;

$0.3 \leq b \leq 2.0$ ;

$0.3 \leq c \leq 1.3$ ;

$0.01 \leq d \leq 0.8$ ; y

$0 \leq e \leq 0.5$ .

30 Preferiblemente, el pigmento es un pigmento de fórmula (II), en donde  $1,1 \leq a \leq 2,4$ ;  $0,5 \leq b \leq 1,5$ ;  $0,4 \leq c \leq 1,1$ ;  $0,2 \leq d \leq 0,6$ ; y  $0 \leq e \leq 0,3$ .

35  $E_yO_z$  puede ser un óxido de un elemento seleccionado entre Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Si, Ge, Sb, Bi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, La, Ce, Eu o una combinación de los mismos. En una realización preferida, el pigmento comprende una composición de fórmula (II), en la que  $E_yO_z$  es un óxido de K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Bi, Mn, Nb, V, Ta o una combinación de los mismos, preferiblemente un óxido de K, Ca, Ba, Si, Mn, Nb, V o una combinación de los mismos.

40 El pigmento puede comprender al menos un sulfuro.  $SnO_x$  puede reemplazarse parcialmente por el sulfuro  $SnS_x$  correspondiente en el pigmento de fórmula (I) o (II).  $SnS_x$  puede comprender  $SnS$  y  $SnS_2$  en una relación molar de  $SnS: SnS_2$  de 0.7 : 0.3 a 1: 0. La relación molar de  $SnO_x$  a  $SnS_x$  puede estar en el intervalo de 2.0: 0 a 1.5 : 0.5. Alternativamente,  $ZnO$  puede ser parcialmente reemplazado por  $ZnS$  en el pigmento de fórmula (I) o (II). También es posible que  $SnO_x$  y  $ZnO$  sean parcialmente reemplazados. La relación molar de  $ZnO$  a  $ZnS$  puede estar en el rango de 1.3 : 0 a 1.0 : 0.3.

Se prefiere un pigmento de fórmula (II), en donde ZnO está parcialmente reemplazado por ZnS y la relación molar de ZnO a ZnS está en el intervalo de 1.25 : 0.05 a 1.0 : 0.3.

Además, se prefiere un pigmento de fórmula (II), en donde SnO<sub>x</sub> es parcialmente reemplazado por SnS<sub>x</sub> y la relación molar de SnO<sub>x</sub> a SnS<sub>x</sub> puede estar en el rango de 2.0 : 0.05 a 1.5 : 0.5.

5 Opcionalmente, E<sub>y</sub>O<sub>z</sub> puede reemplazarse parcial o completamente en el pigmento de fórmula (II) por el correspondiente sulfuro E<sub>y</sub>S<sub>z</sub>. E<sub>y</sub>S<sub>z</sub> se puede seleccionar entre K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Bi, Mn, V, Nb o Ta, preferiblemente de Ca, Ba o Mn. La relación molar de E<sub>y</sub>O<sub>z</sub> a E<sub>y</sub>S<sub>z</sub> dentro de la fórmula (II) puede estar en el intervalo de 0.5 : 0 a 0 : 0.5, preferiblemente 0.49 : 0.01 a 0.01 : 0.49. E en E<sub>y</sub>O<sub>z</sub> y E<sub>y</sub>S<sub>z</sub> pueden ser iguales o diferentes dentro del pigmento de fórmula (II).

10 Además, se prefiere un pigmento de fórmula (II), en donde el pigmento comprende un sulfuro de Zn, Sn, Ca, Ba o Mn, preferiblemente E<sub>y</sub>S<sub>z</sub> se selecciona de ZnS, SnS<sub>x</sub>, CaS, BaS y/o MnS. Preferiblemente, el pigmento de la invención comprende solo un tipo de sulfuro.

Se prefiere además que el pigmento de fórmula (II) no comprenda un sulfuro.

Por consiguiente, la invención se refiere preferiblemente a un pigmento de composición empírica de fórmula

15  $(\text{TiO}_2)_a(\text{SnO}_x)_b(\text{ZnO})_c(\text{WO}_3)_d(\text{E}_y\text{O}_z)_e$  (II),

en donde

SnO<sub>x</sub> comprende SnO y SnO<sub>2</sub> en una relación molar de SnO: SnO<sub>2</sub> de 0.7: 0.3 a 1: 0; E<sub>y</sub>O<sub>z</sub> es un óxido de K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Bi, Mn, Nb, V, Ta o una combinación de los mismos;

SnO<sub>x</sub> y/o ZnO pueden ser parcialmente reemplazados por el sulfuro correspondiente;

20 E<sub>y</sub>O<sub>z</sub> puede ser reemplazado parcial o completamente por CaS, BaS o MnS;

$0.8 \leq a \leq 3.0$ ;

$0.3 \leq b \leq 2.0$ ;

$0.3 \leq c \leq 1.3$ ;

$0.01 \leq d \leq 0.8$ ; y

25  $0.01 \leq e \leq 0.6$ .

En caso de que el pigmento de la invención comprenda E<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, el pigmento puede comprender E<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, en donde E se selecciona de Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Si, Ge, Sb, Bi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, La, Ce, Eu o una combinación de los mismos, y E<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, en donde E se selecciona de Ca, Ba, Mn o una combinación de los mismos. Preferiblemente, el pigmento de la invención puede comprender E<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, en donde E se selecciona de K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Bi, Mn, Nb, V, Ta o una combinación de los mismos, y E<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, en donde E es seleccionado de Ca, Ba o Mn. En caso de reemplazo completo de E<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, el pigmento solo puede comprender E<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, en donde E se selecciona de Ca, Ba o Mn.

35 En una realización preferida adicional, el pigmento comprende una composición de fórmula (II), en la que E<sub>y</sub>O<sub>z</sub> es K<sub>2</sub>O y opcionalmente un óxido de Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Bi, Mn, Nb, V, Ta o una combinación de la misma, preferiblemente un óxido de la misma.

Un pigmento especialmente preferido es un pigmento de composición empírica de fórmula (II) en la que E<sub>y</sub>O<sub>z</sub> es K<sub>2</sub>O y SiO<sub>2</sub>.

40 En caso de que E<sub>y</sub>O<sub>z</sub> sea un óxido de K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Bi, Mn, Nb, V, Ta o una combinación de los mismos, el pigmento preferiblemente no comprende un sulfuro. Alternativamente, se prefiere una combinación de un óxido de K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Bi, Mn, Nb, V o Ta y un sulfuro de Sn, Zn, Ca, Ba o Mn.

Los pigmentos preferidos de la invención son las siguientes realizaciones:

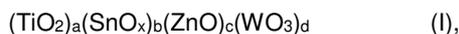
- pigmentos de fórmula (II), en donde e es 0; y el pigmento no comprende un sulfuro;
- pigmentos de fórmula (II), en donde e es 0; y el pigmento comprende ZnS como el único sulfuro;
- pigmentos de fórmula (II), en donde e es 0; y el pigmento comprende SnS<sub>x</sub> como el único sulfuro;

- pigmentos de fórmula (II), en donde  $E_yO_z$  se selecciona de uno o dos óxidos de K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Bi, Mn, Nb, V o Ta; y  $0.1 \leq e \leq 0.5$ ; y el pigmento no comprende un sulfuro;
  - pigmentos de fórmula (II), en los que  $E_yO_z$  se reemplaza completamente por  $E_yS_z$  y E se selecciona de Ca, Ba o Mn y  $0.1 \leq e \leq 0.5$ ;
- 5
- pigmentos de fórmula (II), en donde  $E_yO_z$  se selecciona de uno o dos óxidos de K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Bi, Mn, Nb, V o Ta; y  $0.1 \leq e \leq 0.5$ ; y el pigmento comprende  $ZnS$ ;
  - pigmentos de fórmula (II), en donde solo está presente un tipo de sulfuro;
  - pigmentos de fórmula (II), en donde  $E_yO_z$  se selecciona de uno óxidos de K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Bi, Mn, Nb, V o Ta; y  $0.1 \leq e \leq 0.5$ ; y el pigmento comprende  $E_yS_z$ , en donde  $E_yS_z$  se selecciona de CaS, BaS o MnS.
- 10 El término "pigmento de composición empírica de fórmula" y el término "pigmento de fórmula" utilizados en el presente documento se usan por igual. Las variables a, b, c, d, e, f y g corresponden a las relaciones molares de los óxidos y sulfuros opcionales comprendidos en el pigmento de las diversas fórmulas descritas dentro de los pigmentos de la invención.
- 15 Se prefieren los pigmentos de fórmula (I) o (II), en los que las variables, si están presentes en el pigmento, son cada una independientemente una de la otra:
- $1.1 \leq a \leq 2.4$ ;  $0.5 \leq b \leq 1.5$ ;  $0.4 \leq c \leq 1.1$ ;  $0.1 \leq d \leq 0.6$ ; y  $0 \leq e \leq 0.3$ .
- Más preferidos son los pigmentos de fórmula (I) o (II), en donde las variables, si están presentes en el pigmento, son cada una independientemente una de la otra:
- $1.3 \leq a \leq 2.1$ ;  $0.5 \leq b \leq 1.4$ ;  $0.4 \leq c \leq 1.1$ ;  $0.1 \leq d \leq 0.6$ ; y  $0 \leq e \leq 0.3$ .
- 20 Se prefiere un pigmento de fórmula (I) o (II), en donde  $0.01 \leq d \leq 0.6$ , especialmente  $0.1 \leq d \leq 0.5$ , en particular  $0.1 \leq d \leq 0.4$ .
- Además, se prefiere un pigmento de fórmula (II), en donde c y e son cada uno independientemente uno de otro:  $0.4 \leq c \leq 0.7$ ; y  $0.01 \leq e \leq 0.3$ ;
- 25 Dentro de los pigmentos de la invención, los metales y/o elementos están generalmente presentes como iones equilibrados con la cantidad correspondiente de aniones, habitualmente de óxidos y/o sulfuros. Usualmente, el tungsteno está presente como  $WO_3$ . Opcionalmente, pueden estar presentes cantidades menores de otros óxidos como  $W_{10}O_{29}$ ,  $W_4O_{11}$  y/o  $WO_2$  en una cantidad de hasta 10% en moles, con base en 1 mol de  $WO_3$ , preferiblemente hasta 5% en moles, más preferiblemente hasta tp 98% en moles.
- 30 Dentro de los pigmentos de la invención, el elemento E, que puede seleccionarse del grupo que consiste en Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Si, Ge, Sb, Bi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, La, Ce y Eu pueden presentarse como óxidos puramente divalentes EO, óxidos puramente trivalentes  $E_2O_3$ , óxidos puramente tetravalentes  $EO_2$ , óxidos puramente pentavalentes  $E_2O_5$  u óxidos puramente hexavalentes  $EO_3$ , y también como óxidos con estados de oxidación mixtos. Por ejemplo, el elemento divalente E (II) también puede comprender E (III) trivalente, o E (III) trivalente también puede comprender E (IV) tetravalente, o E (IV) tetravalente también puede comprender E pentavalente (V). En consecuencia, la composición estequiométrica puede variar entre EO y  $E_2O_3$  y/o entre  $E_2O_3$  y  $EO_2$  y/o entre  $EO_2$  y  $E_2O_5$  y/o entre  $E_2O_5$  y  $EO_3$ . Es decir, para y es 1, z varía de 1 a 3. Lo mismo se aplica a los sulfuros correspondientes, si están presentes.
- 35
- Los metales alcalinos están generalmente presentes en el pigmento de la invención como óxidos E (I), los metales alcalinotérreos están generalmente presentes como óxidos E (II). Aluminio, galio e indio generalmente están presentes como  $Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$  e  $In_2O_3$ , respectivamente. El silicio y el germanio están generalmente presentes como  $SiO_2$  y  $GeO_2$ , respectivamente. Sb generalmente está presente como Sb (V) y opcionalmente en cantidades menores como Sb (III). Bi es generalmente presente Bi (III) y opcionalmente en cantidades menores de Bi (V).
- 40
- El zirconio y el hafnio están generalmente presentes como  $ZrO_2$  y  $HfO_2$ , respectivamente. El manganeso generalmente está presente como MnO y opcionalmente en cantidades menores de  $Mn_2O_3$  o  $MnO_2$ . El vanadio, el niobio y el tántalo están generalmente presentes como  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  y  $Ta_2O_5$ , respectivamente y opcionalmente en cantidades menores de  $VO_2$ ,  $V_2O_3$ , VO, NbO,  $Nb_2O_3$ , NbO y TaO<sub>2</sub>, respectivamente. El cromo generalmente está presente en  $Cr_2O_3$  y opcionalmente en cantidades menores como CrO,  $CrO_3$  y  $CrO_2$ . El molibdeno generalmente está presente como Mo (VI) y opcionalmente en cantidades menores de Mo (II), (III) y/o Mo (IV). El hierro generalmente está presente como Fe (III) y opcionalmente en cantidades menores de FeO y/o  $Fe_3O_4$ . El cobre puede estar presente como Cu (II) y
- 45
- opcionalmente en cantidades menores como Cu (I). El cobalto puede estar presente como CoO y  $CO_3O_4$ . El níquel generalmente está presente como NiO. Una cantidad menor significa hasta 5% en moles, con base en el 1 mol del óxido que se menciona como generalmente presente.
- 50
- Los elementos itrio y lantano están generalmente presentes como  $Y_2O_3$  y  $La_2O_3$ , respectivamente. El cerio generalmente está presente como  $CeO_2$ . Europio está generalmente presente como EuO.

Los sulfuros correspondientes generalmente están presentes en el estado mencionado para los óxidos, si están presentes.

Preferiblemente,  $E_yO_z$  comprende dentro de la fórmula (II) óxidos seleccionados de  $K_2O$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  o una combinación de los mismos.

- 5 En una realización preferida, el pigmento consiste esencialmente en óxido de titanio, óxido de estaño, óxido de zinc y óxido de tungsteno, en donde las relaciones molares de los óxidos corresponden a la composición de fórmula



en donde

$SnO_x$  comprende  $SnO$  y  $SnO_2$  en una relación molar de  $SnO : SnO_2$  de 0.7 : 0.3 a 1 : 0;

- 10  $0.8 \leq a \leq 3.0$ ;

$0.3 \leq b \leq 2.0$ ;

$0.3 \leq c \leq 1.3$ ; y

$0.01 \leq d \leq 0.8$ .

- 15 El término "consiste esencialmente" utilizado aquí significa que la cantidad total de óxido de titanio, óxido de estaño, óxido de zinc y óxido de tungsteno es  $\geq 95\%$  en peso, en base a la cantidad total del pigmento. Otros componentes pueden estar presentes en una cantidad de  $\leq 5\%$  en peso, con base en el peso total del pigmento, preferiblemente  $\leq 3\%$  en peso. Otros componentes pueden ser  $E_yO_z$ ,  $E_ySz$ ,  $ZnS$ ,  $SnS_x$  u otros metales como materiales de dopado en óxido de titanio, óxido de estaño, óxido de zinc u óxido de tungsteno.

- 20 Los pigmentos de la invención usualmente comprenden estaño principalmente como óxido de Sn (II) y opcionalmente como óxido de Sn (IV). Por consiguiente,  $SnO_x$  (x varía de 1 a 2) comprende  $SnO$  y  $SnO_2$ , en donde la relación molar de  $SnO : SnO_2$  en  $SnO_x$  es de 0.70 : 0.30 a 1.0 : 0, preferiblemente 0.75 : 0.25 a 0.98 : 0.02, más preferiblemente 0.75 : 0.25 a 0.95 : 0.05, lo más preferiblemente 0.80 : 0.20 a 0.90 : 0.10. Una cantidad de  $SnO_2$  de hasta 30% en moles puede estar presente cuando hay una atmósfera oxidante o pequeñas cantidades de oxígeno durante el proceso de producción. También se puede añadir  $SnO_2$  en el proceso de la invención, por ejemplo hasta 30% en moles, con base en 1 mol de  $SnO$ . Lo mismo se aplica a  $SnS_2$ .
- 25

- Los pigmentos de la invención también pueden comprender una o más capas de recubrimiento. La capa es preferiblemente una capa transparente. La capa puede ser inorgánica y/u orgánica. Una capa preferida es, por ejemplo, un recubrimiento inorgánico seleccionado entre  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$  o una combinación de los mismos. Un recubrimiento preferido se basa en  $SiO_2$ . También es posible tener más capas basadas en  $SiO_2$ . Por lo general, el  $SiO_2$  puede estar presente en una cantidad de al menos 2% en peso, preferiblemente 2 a 10% en peso, con base en el peso total del pigmento recubierto. También se puede usar un recubrimiento de organopolisiloxano o una cera, por ejemplo dimetilpolisiloxano. Alternativamente, se puede usar una capa interna de  $SiO_2$  y una capa externa de organopolisiloxano.
- 30

- Los pigmentos de la invención se pueden preparar de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento WO-A-2008/083897. Las materias primas de óxido  $TiO_2$ ,  $SnO$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$  y, en su caso,  $SnO_2$ ,  $E_yO_z$  o precursores de cualquiera de estos materiales se mezclan en forma de polvos secos. Opcionalmente, los sulfuros correspondientes o sus precursores se pueden agregar y mezclar. La mezcla se calcina a temperaturas entre 600 y 950°C. La calcinación puede realizarse en una atmósfera de gas inerte como nitrógeno o atmósfera de argón, o en una atmósfera reductora como amoníaco o monóxido de carbono, o en una atmósfera oxidante como el vapor. El clínker de horno resultante se muele, y las partículas resultantes se recubren opcionalmente.
- 35
- 40

Como resultado de la síntesis en seco, compuesta por las etapas individuales de mezclar todas las materias primas, calcinando la mezcla cruda, y la posterior molienda convencional (molienda en húmedo o molienda en seco) es posible producir los pigmentos de la invención incluso en la escala industrial sin costo anormal o inconveniencia.

- 45 En lugar de óxidos de los elementos indicados, también es posible emplear precursores de óxido que se transforman en óxidos por calentamiento. Ejemplos de tales precursores pueden ser hidróxidos, carbonatos, hidratos de óxido y carbonatos básicos de los elementos indicados. Los precursores adecuados para los sulfuros pueden ser los sulfatos correspondientes.

En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un proceso para producir los pigmentos de la invención.

De acuerdo con esto, la invención se dirige a un proceso para producir un pigmento como se define en cualquier aspecto del presente documento más arriba, proceso que comprende los pasos de

- 5 a) mezclar  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{WO}_3$  o un compuesto precursor del mismo como un polvo seco para formar una mezcla en polvo;  
 b) calcinar la mezcla de polvo a una temperatura de 600 a 950°C para formar un clínker de horno;  
 c) moler el clínker de horno para formar partículas de pigmento; y  
 d) recubrir opcionalmente las partículas de pigmento con al menos una capa.

Se pueden agregar óxidos o sulfuros opcionales en la etapa de mezclado a). Se puede añadir al menos un compuesto seleccionado de  $\text{E}_y\text{O}_z$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{ZnS}$  o  $\text{E}_y\text{S}_z$ , o un compuesto precursor del mismo y mezclarlo como un polvo seco.

- 10 La calcinación puede realizarse bajo una atmósfera de gas inerte o atmósfera reductora o atmósfera oxidante. Preferiblemente, la etapa de calcinación se puede realizar en atmósfera de gas inerte. La temperatura de calcinación es preferiblemente de 700 a 875°C o de 750 a 875°C. Después de calcinar el horno, el clínker se enfría, por ejemplo, bajo gas inerte. El clínker de horno se muele preferiblemente mediante molienda húmeda.

- 15 Preferiblemente, se usa  $\text{H}_2\text{WO}_4$  como material de partida para formar  $\text{WO}_3$ . Opcionalmente, también se puede emplear  $\text{TiO}_2$  dopado con W para formar  $\text{WO}_3$  en los pigmentos instantáneos. Además,  $\text{H}_2\text{WO}_4$  y  $\text{TiO}_2$  dopado con W se pueden usar en combinación.  $\text{TiO}_2$  se puede usar como modificación de rutilo o anatasa.

- 20 La etapa d) de recubrimiento opcional puede llevarse a cabo mediante métodos conocidos en la técnica, por ejemplo como se describe en los documentos US 4,851,049, US 4,063,956, US-B-6,423,131 o US-A-5,851,587. El recubrimiento puede prepararse precipitando una capa que contiene  $\text{SiO}_2$  sobre las partículas de pigmento en una suspensión acuosa a una temperatura elevada de aproximadamente 70 a 100°C a partir de una solución acuosa de silicato de metal alcalino. El recubrimiento se puede llevar a cabo con partículas trituradas obtenidas en la etapa c) o se puede realizar en condiciones de trituración en húmedo.

- 25 En un aspecto adicional, la invención se refiere a un pigmento obtenible mediante el proceso como se define aquí anteriormente. Por consiguiente, la invención se refiere a un pigmento obtenible mediante un proceso para producir un pigmento como se define anteriormente en la fórmula (I) o (II), proceso que comprende

- a) mezclar  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{WO}_3$ , o un compuesto precursor del mismo, y opcionalmente al menos un compuesto seleccionado entre  $\text{E}_y\text{O}_z$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{ZnS}$  o  $\text{E}_y\text{S}_z$ , o un compuesto precursor del mismo como un polvo seco para formar una mezcla en polvo;  
 b) calcinar la mezcla de polvo a una temperatura de 600 a 950°C para formar un clínker de horno;  
 30 c) moler el clínker de horno para formar partículas de pigmento; y  
 d) recubrir opcionalmente las partículas de pigmento con al menos una capa.

El tamaño de partícula de los pigmentos instantáneos puede ser de 0.5 a 3  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0.6 a 2.0  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula se puede medir según DIN 13320.

- 35 Una posibilidad alternativa es producir los pigmentos de la invención disolviendo las sales de los elementos titanio, estaño, zinc, tungsteno y opcionalmente E en agua con la adición de un ácido o una base en una atmósfera inerte no oxidante (por ejemplo, nitrógeno o atmósfera de argón), precipitando los hidróxidos u óxidos hidratados de titanio, estaño, zinc, tungsteno y opcionalmente E mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, calentando a una temperatura inferior al punto de fusión de los hidróxidos de metal alcalino, filtrando, lavando, secando, y calcinando a una temperatura de 750 a 950°C en una atmósfera de gas inerte. Los elementos indicados se disuelven preferiblemente en forma de sus cloruros o nitratos.

- 40 Los pigmentos de la invención pueden emplearse diversamente como colorantes. Los campos de uso preferidos de los pigmentos son como colorantes para colorear pinturas, tintas de impresión, tintas líquidas, plásticos, caucho, fibras, películas y formulaciones cosméticas. Las pinturas son materiales de recubrimiento acuosos o basados en disolventes y también materiales de recubrimiento en polvo, en los que los pigmentos de la invención se pueden emplear solos o en combinación con extensores, pigmentos blancos, pigmentos cromáticos o pigmentos negros. Los aglutinantes que se pueden usar incluyen todos los aglutinantes que son usuales en el sector de recubrimientos. Ejemplos de materiales de recubrimiento que pueden estar coloreados con los pigmentos de la invención incluyen más particularmente:

- 50
- materiales de recubrimiento a base de aceite (a base de aceite de linaza o aceites de poliuretano),
  - materiales de recubrimiento a base de celulosa (NC, CAB, CAP),
  - materiales de recubrimiento a base de caucho clorado,
  - materiales de recubrimiento de vinilo (basados en PVC, PVDF, copolímero de VC, acetato de polivinilo, dispersión de éster de polivinilo, alcohol de polivinilo, acetal de polivinilo, éter de polivinilo, poliestireno, copolímeros de estireno),

- materiales de recubrimiento de acrilato,
  - materiales de recubrimiento alquídicos,
  - materiales de recubrimiento de poliéster saturado,
  - materiales de recubrimiento de poliéster insaturado,
- 5 • materiales de recubrimiento de poliuretano (un tapón, dos tapones),
- materiales de recubrimiento epoxi,
  - materiales de recubrimiento de silicona,
  - materiales de recubrimiento de silicato (a base de vidrio soluble, silicatos de alquilo).
- 10 Estos sistemas de recubrimiento se describen en detalle en D. Stoye, W. Freitag, *Paints, Coatings and Solvents*, Segunda Edición, 1998, Wiley-VCH.
- Las combinaciones con pigmentos de efecto también son posibles y conducen a efectos especiales. Los pigmentos de efecto incluyen pigmentos de efecto metálico y/u oxidado en forma de plaquetas.
- Los pigmentos de la invención también pueden usarse con ventaja para colorear plásticos habituales y mezclas de plásticos, ya sea como pigmentos solos o en combinación con pigmentos blancos, cromáticos y negros, y en combinación con todos los aditivos y estabilizantes típicos. Los plásticos adecuados incluyen PVC no plastificado y plastificado, poliolefinas y también todos los plásticos de ingeniería tales como ABS, poliestireno, poliamida, poliéster, policarbonato, polietercetona, y también poliuretanos y sistemas de caucho. Los pigmentos se pueden incorporar mediante técnicas típicas de mezcla, mezcla, amasamiento y extrusión. Los pigmentos son químicamente inertes y altamente resistentes a la intemperie -y a la temperatura-, por lo que son igualmente adecuados para aplicaciones interiores y exteriores.
- 15
- 20 Los pigmentos de la invención exhiben alta reflectividad en la región del infrarrojo cercano y por lo tanto se pueden usar con ventaja, solos o en una mezcla con pigmentos y extendedores adicionales adecuados, en aquellos materiales de pintura o partículas de plástico que bajo aislamiento están destinados a limitar la calefacción plana de espacios interiores (por ejemplo, de edificios y vehículos).
- 25 Los siguientes pigmentos son adecuados para mezclas con pigmentos blancos:
- C.I. Pigment White 4, 5, 6 y 7. Los siguientes pigmentos son adecuados para mezclas con pigmentos negros:
- C.I. Pigment Black 6, 7, 11, 26, 27, 28, 29, 30 y 32; o pigmentos de perileno descritos en WO 2005/078023 A2;
- C.I. Pigment Brown 29 y 35,
- Los siguientes pigmentos son adecuados para mezclas con pigmentos cromáticos inorgánicos:
- 30 C.I. Yellow 42, 34, 53, 161, 162, 163, 164, 184 y 189;
- C.I. Brown 24 y 37;
- C.I. Pigment Red 101 y 104;
- C.I. Pigment Blue 28 y 36;
- C.I. Pigment Green 17 y 50.
- 35 Los pigmentos cromáticos orgánicos adecuados para mezclas incluyen, por ejemplo, pigmentos seleccionados del grupo que consiste en monoazo, disazo, disazo condensación, antendrona, antraquinona, antrapirimidina, quinacridona, quinoftalona, dicetopirrolopirrol, ditiocetopirrolopirrol, dioxazina, flavantrona, indantrona, isoindolina, isoindolinona, isoviolantrona, perinona, perileno, ftalocianina, piramidona, pirazoloquinazolona, índigo, tioíndigo, pigmentos de triarilcarbonio y combinaciones de los mismos.
- 40 Ejemplos adecuados incluyen los siguientes:
- Pigmentos de ftalocianina: C.I. Pigment Blue 15, 15: 1, 15: 2, 15: 3, 15: 4, 15: 6, 16, C.I. Pigment Green 7, 36;
  - Pigmentos de indantrona: C.I. Pigment Blue 60;
  - Pigmentos de Antrapirimidina: C.I. Pigment Yellow 108;
  - Pigmentos de dioxazina: C.I. Pigment Violet 23;
- 45 • Pigmentos de quinacridona: C.I. Pigment Red 122 y 202,
- C.I. Pigment Violet 19;
  - Pigmentos de perileno: C.I. Pigment Red 123, 178, 179 y 224;
  - Pigmentos de pirazololozolona: C.I. Pigment Orange 67 y C.I. Pigment Red 216;

- Pigmentos de isoindolina: C.I. Pigment Yellow 139 y 185,
- C.I. Pigment Orange 61 y 69,
- C.I. Pigment Red 257 y 260;
- Pigmentos de isoindolinona: C.I. Pigment Yellow 109, 110 y 173;
- 5 • Pigmentos Azo: C.I. Pigment Yellow 2, 13, 62, 74, 83, 151, 154, 168 y 191, C.I. Pigment Orange 5, 13, 34, 36, 64 y 67, C.I. Pigment 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;
- 10 • Pigmentos de diestopirrolopirrol: C.I. Pigment Orange 71 y 73,
- C.I. Pigment Red 254, 255, 264 y 272;
- Pigmentos de quinoftalona: C.I. Pigment Yellow 138 y 108;
- Pigmentos de antraquinona: C.I. Pigment Red 177.

Las mezclas de pigmentos comprenden del 10% al 99% en peso de los pigmentos orgánicos y/o inorgánicos adicionales y del 1% al 90% en peso de los pigmentos de la invención, con base en el peso total de pigmentos.

15 Ejemplos de pigmentos en forma de plaquetas adecuados incluyen los siguientes:

- Pigmentos metálicos: pigmentos de aluminio, pigmentos de acero, pigmentos de zinc;
- Pigmentos metálicos recubiertos: pigmentos de aluminio recubiertos de óxido de hierro, pigmentos de aluminio recubiertos de dióxido de titanio, pigmentos de aluminio recubiertos de óxido de hierro/titanio, pigmentos de aluminio recubiertos de óxido de aluminio, pigmentos de aluminio recubiertos de óxido de aluminio/óxido de hierro, pigmentos de aluminio recubiertos de óxido de silicio, pigmentos de aluminio recubiertos de subóxido de silicio, pigmentos de aluminio recubiertos de óxido de silicio/óxido de hierro, pigmentos de aluminio recubiertos de fluoruro de magnesio/cromo;
- 20 • Pigmentos de óxidos recubiertos: pigmentos de mica recubiertos de óxido de titanio, pigmentos de mica recubiertos de óxido de hierro, pigmentos de mica recubiertos de óxido de titanio/hierro, pigmentos de óxido de aluminio recubiertos de óxido de titanio, pigmentos de óxido de aluminio recubiertos de óxido de hierro, pigmentos de óxido de aluminio recubiertos de óxido de titanio/óxido de hierro, pigmentos de vidrio recubiertos de óxido de titanio, pigmentos de vidrio recubiertos de óxido de hierro, pigmentos de vidrio recubiertos de óxido de titanio/hierro, pigmentos de SiO<sub>2</sub> recubiertos de óxido de titanio, pigmentos de SiO<sub>2</sub> recubiertos de óxido de hierro, pigmentos de SiO<sub>2</sub> recubiertos con óxido de titanio/hierro, pigmentos de mica recubiertos de óxido de hierro/óxido de silicio, pigmentos de mica recubiertos de óxido de titanio/óxido de silicio, pigmentos de óxido de aluminio recubiertos de óxido de hierro/óxido de silicio, pigmentos de óxido de aluminio recubiertos de óxido de titanio/óxido de silicio, pigmentos de mica recubiertos de óxido de titanio recubiertos adicionalmente con tintes orgánicos y/o pigmentos orgánicos, y pigmentos de mica recubiertos de óxido de hierro recubiertos adicionalmente con tintes orgánicos y/o pigmentos orgánicos;
- 25 • Pigmentos de oxiclورو de bismuto;
- Pigmentos de óxido de hierro en forma de plaquetas.
- 30
- 35

Las mezclas de pigmentos comprenden del 10% al 99% en peso de los pigmentos en forma de plaquetas y del 1% al 90% en peso de los pigmentos de la invención, con base en el peso total de pigmentos.

40 Por consiguiente, la invención se refiere a una mezcla de pigmentos que comprende

- a) del 1% al 90% en peso de un pigmento tal como se define en cualquier aspecto del presente documento más arriba, y
- b) 10% a 99% en peso de uno o más pigmentos adicionales seleccionados del grupo que consiste en un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico y un pigmento de efecto.

45 En un aspecto adicional, la invención se refiere al uso del pigmento como se define en cualquier aspecto del presente documento más arriba o la mezcla de pigmentos como se define aquí más arriba para colorear pinturas, tintas de impresión, tintas líquidas, cosméticos, plásticos, películas, fibras, esmaltes para cerámica y vidrio.

50 En un aspecto adicional, la invención se refiere a pinturas, tintas de impresión, tintas líquidas, cosméticos, plásticos, películas, fibras, esmaltes para cerámica y vidrio, que están coloreadas con un pigmento como se define en cualquier aspecto aquí más arriba o la mezcla de pigmentos como se definió aquí más arriba.

55 Los pigmentos de la invención exhiben una coloración roja que es comparable a las coloraciones actualmente disponibles con pigmentos de molibdato cromato de plomo. Es decir, se puede proporcionar un reemplazo adecuado y respetuoso con el medio ambiente. Los pigmentos de la invención incorporados en una pasta de tono de masas (40% en peso de dinonil ftalato y 60% en peso de PVC, como se describe en los Ejemplos) se caracterizan por un tono de menos de 57, preferiblemente menos de 51 (medido según al sistema CIELAB). La presencia de WO<sub>3</sub> dentro

de los pigmentos de la invención conduce a un número notablemente mayor de pigmentos rojos en comparación con los pigmentos del documento WO-A-2008/083897.

Además, los pigmentos de la invención tienen una gran opacidad y una alta cromaticidad combinada con excelentes propiedades de rendimiento, como una excelente resistencia a la intemperie y estabilidad a la luz. Los pigmentos son más estables que los pigmentos de molibdato cromato de plomo con respecto a la estabilidad a la luz, estabilidad al calor, resistencia a la intemperie, estabilidad a los ácidos y álcalis. La presente invención produce pigmentos fuertemente coloreados de alto brillo.

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

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

### Ejemplos

Los pigmentos se producen usando óxidos metálicos comercialmente disponibles o precursores correspondientes. Las relaciones molares mencionadas en las fórmulas de los Ejemplos corresponden a las relaciones molares empleadas en el proceso.

#### Descripción general de la preparación de los pigmentos

Los pigmentos se sintetizan en un matraz de cuarzo giratorio con una capacidad de 500 ml, ubicado dentro de un horno de almeja calentado eléctricamente. Después de que se ha introducido la mezcla de pigmento en bruto, el matraz se sella con un tapón que tiene aberturas para un tubo de suministro de gas y un tubo de eliminación de gas y también para un termopar. El termopar regula la temperatura del horno de almeja. A través del tubo de introducción de gas, se hace pasar una corriente de nitrógeno a través del matraz a una velocidad de dosificación constante de 20 l/h (srtp). El contenido del matraz de cuarzo se vuelve inerte durante la media hora, durante lo cual se hace girar el matraz y luego se calienta a 800°C en el transcurso de 1 hora, y esto se mantiene durante 1 hora. Posteriormente, en atmósfera de nitrógeno, el matraz se enfría a temperatura ambiente (20-25°C). El pigmento calcinado (clínker de horno) se muele posteriormente.

Para la molienda, se carga un mortero de porcelana con una capacidad de 500 ml con 30 g de clínker de horno mixto junto con 60 g de agua potable y 250 g de perlas de molienda de vidrio (2 mm de diámetro) y se muele durante 10 minutos a 400 revoluciones en un molino vibratorio (de Retsch). Las perlas de molienda se separan de la suspensión de pigmento mediante tamizado. La suspensión se filtra, seguido de lavado (3x), secado a 160°C en un horno de secado de aire forzado durante 1 hora y sometido a desaglomeración durante 15 segundos en un mezclador Braun.

Para la evaluación de las propiedades colorísticas de los pigmentos, se preparan dispersiones de pigmentos en pasta de plastisol de PVC que se curan mediante un calentamiento de 15 minutos a 160°C en un horno de secado de aire forzado. Después del procedimiento de curado, el plastisol pigmentado se somete a colorimetría usando un espectrofotómetro Optronic Multiflash. Los pigmentos se miden en tono de masa (pigmento cromático solamente) en cuanto a tonalidad h, croma C\* y luminosidad L\*, y en reducción blanca, que consta de 1 parte de pigmento cromático + 3 partes de rutilo Kronos 1001 (que corresponde a una reducción de 1:4, para equivalentes de color (CE)).

#### Preparación de una pasta de tono de masa:

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

Se dispersan 0.6 g de pigmento cromático con 6 g de plastisol en una amasadora tipo placa JEL 25.86 (de Engelsmann) con 100 revoluciones por debajo de un peso de 50 kg. La pasta de pigmento cromática resultante se aplica en un espesor de película de 800 µm a una placa de vidrio por medio de una barra de recubrimiento plana en un aparato de recubrimiento de película (de Erichsen) y se cura después de un corto tiempo de evaporación en un secado con aire forzado horno a 160°C durante 15 minutos.

#### Preparación de una pasta de reducción blanca

Se dispersan 0.15 g de pigmento cromático y 0.45 g de pigmento de rutilo con 6 g de plastisol en una amasadora tipo placa Engelsmann JEL 25.86 con 150 revoluciones por debajo de un peso de 70 kg. El pigmento cromático/pasta blanca que resulta se aplica en un espesor de película de 800 µm a una placa de vidrio por medio de una barra de recubrimiento plano en un aparato de recubrimiento de película (de Erichsen) y se cura después de un corto tiempo de evaporación en un horno de secado de aire forzado a 160°C durante 15 minutos.

## ES 2 690 788 T3

Después del enfriamiento, las deposiciones, que aún se encuentran en la placa de vidrio, se someten a colorimetría en el lado opuesto al vidrio, utilizando el espectrofotómetro Multiflash (de Optronic) y la intensidad del color y los valores de color CIELab L\* (claridad), C\* (croma, es decir, limpieza del color) y h\* (tono) se calculan utilizando el programa BCSWIN (Sistema de Color BASF). La evaluación tiene lugar en los datos obtenidos con un ángulo de medición de 45°.

### Ejemplo 1: $(\text{TiO}_2)_{1.6}(\text{SnO})_{0.75}(\text{ZnO})(\text{WO}_3)_{0.25}$

Se pesan en un vaso de precipitados 22.30 g de  $\text{TiO}_2$ , 17.63 g de  $\text{SnO}$ , 1.87 g de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  y 14.20 g de  $\text{ZnO}$ , se premezclan bien con una espátula y luego se transfieren a una botella de plástico de 250 ml llena de 250 g de perlas de esteatita (diámetro: 10 mm). El material premezclado se mezcla en forma seca en un mezclador intensivo (Skandex) durante 2 minutos. La mezcla cruda se transfiere a un matraz de cuarzo, se calienta a 800°C en atmósfera de nitrógeno (20 l/h) en 1 hora y luego se calcina durante 1 hora. El clínker de horno se muele como se describió anteriormente en un molino vibratorio de porcelana. Después del secado y la desaglomeración, las pigmentaciones de plastisol se preparan y se someten a colorimetría. La medición colorística de los pigmentos obtenidos proporciona los siguientes valores:

Tabla 1

Relación molar				Reducción de blanco	Tono de masa		
$\text{TiO}_2$	$\text{SnO}$	$\text{ZnO}$	$\text{WO}_3$	CE	$h^*$	$C^*$	$L^*$
1.6	0.75	1	0.25	155	48.28	62.07	42.87

### Ejemplo 2: $(\text{TiO}_2)_{1.6}(\text{SnO})_{0.94}(\text{ZnO})_{0.7}(\text{WO}_3)_{0.3}$

El procedimiento del Ejemplo 1 se repite con las cantidades de las materias primas dadas en la Tabla 2, en donde también se muestran los resultados de las pruebas colorísticas.

Tabla 2

Masa inicial (g)				Relación molar				Tono de masa		
$\text{TiO}_2$	$\text{SnO}$	$\text{ZnO}$	$\text{H}_2\text{WO}_4$	$\text{TiO}_2$	$\text{SnO}$	$\text{ZnO}$	$\text{WO}_3$	$h^*$	$C^*$	$L^*$
19.85	19.66	8.84	11.64	1.6	0.94	0.7	0.3	49.79	65.5	42.09

### Ejemplo 3: $(\text{TiO}_2)_{1.6}(\text{SnO})_{0.94}(\text{ZnO})_{0.5}(\text{ZnS})_{0.1}(\text{WO}_3)_{0.4}$

El procedimiento del Ejemplo 1 se repite con las cantidades de materias primas dadas en la Tabla 3 ( $\text{ZnO}$  se reemplaza parcialmente por  $\text{ZnS}$ ). La Tabla 3 muestra además los resultados de las pruebas colorísticas del pigmento obtenido.

Tabla 3

Masa inicial (g)					Relación molar					Tono de masa		
$\text{TiO}_2$	$\text{SnO}$	$\text{ZnO}$	$\text{ZnS}$	$\text{H}_2\text{WO}_4$	$\text{TiO}_2$	$\text{SnO}$	$\text{ZnO}$	$\text{ZnS}$	$\text{WO}_3$	$h^*$	$C^*$	$L^*$
18.95	18.77	6.03	1.44	14.81	1.6	0.94	0.5	0.1	0.4	49.65	61.59	41.06

### Ejemplo 4: $(\text{TiO}_2)_{1.6}(\text{SnO})_{0.94}(\text{ZnO})_{0.5}(\text{ZnS})_{0.2}(\text{WO}_3)_{0.3}$

## ES 2 690 788 T3

El procedimiento del Ejemplo 1 se repite con las cantidades de materias primas dadas en la Tabla 4 (ZnO se reemplaza parcialmente por ZnS). La Tabla 4 muestra además los resultados de las pruebas colorísticas del pigmento obtenido.

Tabla 4

Masa inicial (g)					Relación molar					Tono de masa		
TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	ZnS	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	ZnS	WO <sub>3</sub>	h*	C*	L*
19.69	19.50	6.27	3.0	11.54	1.6	0.94	0.5	0.2	0.3	50.55	64.8	42.87

**5 Ejemplo 5: (TiO<sub>2</sub>)<sub>1.6</sub>(SnO)<sub>0.94</sub>(ZnO)<sub>0.5</sub>(WO<sub>3</sub>)<sub>0.2</sub>(MnO)<sub>0.3</sub>**

El procedimiento del Ejemplo 1 se repite con las cantidades de sales metálicas dadas en la Tabla 5 (ZnO se reemplaza parcialmente por MnO). La Tabla 5 muestra además los resultados de las pruebas colorísticas del pigmento obtenido.

Tabla 5

Masa inicial (g)					Relación molar					Tono de masa		
TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	MnCO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	WO <sub>3</sub>	MnO	h*	C*	L*
20.21	20.01	6.43	7.90	5.45	1.6	0.94	0.5	0.2	0.3	56.77	66.98	48.18

**10 Ejemplo 6: (TiO<sub>2</sub>)<sub>1.6</sub>(SnO)<sub>0.94</sub>(ZnO)<sub>0.7</sub>(WO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>**

Se pesan 19.85 g de TiO<sub>2</sub>, 19.66 g de SnO, 11.64 g de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> y 8.84 g de ZnO en un vaso de precipitados, se premezclan bien con una espátula y luego se transfieren a una botella de plástico de 250 ml llena de 250 g de esteatita (diámetro: 9 mm). El material premezclado se mezcla luego en forma seca en un mezclador intensivo (Skandex) durante 2 minutos. La mezcla cruda se transfiere a un matraz de cuarzo, se calienta a 820°C en atmósfera de nitrógeno (20 l/h) en 1 hora y luego se calcina durante 2 horas. El clínker de horno se muele como se describió anteriormente en un molino vibratorio de porcelana. Después del secado y la desaglomeración, las pigmentaciones de plastisol se preparan y se someten a colorimetría. La medición colorística del pigmento obtenido proporciona los siguientes valores:

Tabla 6

Masa inicial (g)				Relación molar				Tono de masa		
TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	WO <sub>3</sub>	h*	C*	L*
19.85	19.66	8.84	11.64	1.6	0.94	0.7	0.3	49.1	63.3	41.24

**20 Ejemplo 7: (TiO<sub>2</sub>)<sub>1.6</sub>(SnO)<sub>0.74</sub>(ZnO)(WO<sub>3</sub>)<sub>0.23</sub>**

El procedimiento del Ejemplo 1 se repite con las cantidades de componentes dadas en la Tabla 7 (se usa TiO<sub>2</sub> dopado con 5% en moles de W además de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>). La Tabla 7 muestra además los resultados de las pruebas colorísticas del pigmento obtenido.

Tabla 7

Masa inicial (g)				Relación molar				Tono de masa		
TiO <sub>2</sub> dopado con W	SnO	ZnO	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	WO <sub>3</sub>	h*	C*	L*
24.82	17.42	14.22	6.54	1.6	0.74	1	0.23	47.6	61.35	42.65

**Ejemplo 8: (TiO<sub>2</sub>)<sub>1.6</sub>(SnO)<sub>0.94</sub>(ZnO)<sub>0.725</sub>(WO<sub>3</sub>)<sub>0.275</sub>**

- 5 Se pesan 21.75 g de TiO<sub>2</sub>, 21.55 g de SnO, 11.67 g de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> y 10.04 g de ZnO en un vaso de precipitados, se premezclan bien con una espátula y luego se transfieren a una botella de plástico de 250 ml llena de 250 g de perlas de esteatita (diámetro: 9 mm). El material premezclado se mezcla luego en forma seca en un mezclador intensivo (Skandex) durante 2 minutos. La mezcla bruta se transfiere a un matraz de cuarzo, se calienta a 810°C en atmósfera de nitrógeno (20 l/h) en 1 hora y luego se calcina durante 1 hora. El clínker de horno se muele como se describió
- 10 anteriormente en un molino vibratorio de porcelana. La Tabla 8 muestra las cantidades de las materias primas empleadas y los resultados de las pruebas colorísticas del pigmento obtenido.

Tabla 8

Masa inicial (g)				Relación molar				Tono de masa		
TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	WO <sub>3</sub>	h*	C*	L*
21.75	21.55	10.04	11.67	1.6	0.94	0.725	0.275	50.96	67.15	43.92

**Ejemplo 9: (TiO<sub>2</sub>)<sub>1.6</sub>(SnO)<sub>0.8</sub>(ZnO)<sub>0.725</sub>(WO<sub>3</sub>)<sub>0.275</sub>**

- 15 El procedimiento del ejemplo se repite con las cantidades de materias primas dadas en la Tabla 9, en donde también se muestran los resultados de las pruebas colorísticas del pigmento obtenido.

Tabla 9

Masa inicial (g)				Relación molar				Tono de masa		
TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	WO <sub>3</sub>	h*	C*	L*
22.88	19.29	10.56	12.27	1.6	0.80	0.725	0.275	48.07	56.95	40.42

**Ejemplo 10: (TiO<sub>2</sub>)<sub>1.6</sub>(SnO)<sub>0.94</sub>(ZnO)<sub>0.725</sub>(WO<sub>3</sub>)<sub>0.275</sub>**

- 20 Se pesan 21.75 g de TiO<sub>2</sub>, 21.55 g de SnO, 11.67 g de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> y 10.04 g de ZnO en un vaso de precipitados, se premezclan bien con una espátula y luego se transfieren a una botella de plástico de 250 ml llena de 250 g de perlas de esteatita (diámetro: 9 mm). El material premezclado se mezcla luego en forma seca en un mezclador intensivo (Skandex) durante 2 minutos. La mezcla cruda se transfiere a un matraz de cuarzo, se calienta a 820°C en atmósfera de nitrógeno (20 l/h) en 1 hora y luego se calcina durante 1 hora. El clínker de horno se muele como se describió
- 25 anteriormente en un molino vibratorio de porcelana. Después del secado y la desaglomeración, las pigmentaciones de plastisol se preparan y se someten a colorimetría. La Tabla 10 muestra las cantidades de las materias primas empleadas y los resultados de las pruebas colorísticas del pigmento obtenido.

Tabla 10

Masa inicial (g)				Relación molar				Tono de masa		
TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	WO <sub>3</sub>	h*	C*	L*
21.75	21.55	10.04	11.67	1.6	0.94	0.725	0.275	50.27	66.21	43.41

**Ejemplo 11: (TiO<sub>2</sub>)<sub>1.6</sub>(SnO)<sub>1.1</sub>(ZnO)<sub>0.725</sub>(WO<sub>3</sub>)<sub>0.275</sub>**

- 5 Se pesan 20.59 g de TiO<sub>2</sub>, 23.87 g de SnO, 11.04 g de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> y 9.50 g de ZnO en un vaso de precipitados, se premezclan bien con una espátula y luego se transfieren a una botella de plástico de 250 ml llena de 250 g de perlas de esteatita (diámetro: 9 mm). El material premezclado se mezcla luego en forma seca en un mezclador intensivo (Skandex) durante 2 minutos. La mezcla bruta se transfiere a un matraz de cuarzo, se calienta a 810°C bajo nitrógeno (20 l/h) en 1 hora y luego se calcina durante 1 hora. El clínker de horno se muele como se describió anteriormente en un molino vibratorio de porcelana. Después del secado y la desaglomeración, las pigmentaciones de plastisol se preparan y se someten a colorimetría. La Tabla 11 muestra las cantidades de las materias primas empleadas y los resultados de las pruebas colorísticas.
- 10

Tabla 11

Masa inicial (g)				Relación molar				Tono de masa		
TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	WO <sub>3</sub>	h*	C*	L*
20.59	23.87	9.50	11.04	1.6	1.1	0.725	0.275	53.47	72.43	46.18

**Ejemplo 12: (TiO<sub>2</sub>)<sub>1.4</sub>(SnO)<sub>0.75</sub>(ZnO)(WO<sub>3</sub>)<sub>0.25</sub>**

- 15 El procedimiento del Ejemplo 1 se repite con las cantidades de materias primas dadas en la Tabla 12, en donde también se muestran los resultados de las pruebas colorísticas del pigmento obtenido.

Tabla 12

Masa inicial (g)				Relación molar				Tono de masa		
TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	WO <sub>3</sub>	h*	C*	L*
22.30	17.63	14.83	11.36	1.4	0.75	1	0.25	47.92	62.42	42.17

**Ejemplo 13: (TiO<sub>2</sub>)<sub>1.8</sub>(SnO)<sub>0.75</sub>(ZnO)(WO<sub>3</sub>)<sub>0.25</sub>**

- 20 El procedimiento del Ejemplo 1 se repite con las cantidades de materias primas dadas en la Tabla 13, en donde también se muestran los resultados de las pruebas colorísticas del pigmento obtenido.

Tabla 13

Masa inicial (g)				Relación molar				Tono de masa		
TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	WO <sub>3</sub>	h*	C*	L*
24.11	16.94	13.61	10.34	1.8	0.75	1	0.25	48.14	60.31	43.1

**Ejemplo 14: (TiO<sub>2</sub>)<sub>1.6</sub>(SnO)<sub>0.665</sub>(ZnO)(WO<sub>3</sub>)<sub>0.275</sub>**

- 5 El procedimiento del Ejemplo 1 se repite con las cantidades de materias primas dadas en la Tabla 14, en donde también se muestran los resultados de las pruebas colorísticas del pigmento obtenido.

Tabla 14

Masa inicial (g)				Relación molar				Tono de masa		
TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	WO <sub>3</sub>	h*	C*	L*
22.62	15.85	14.40	12.13	1.6	0.665	1	0.275	47.2	58.36	42.39

**Ejemplo 15: (TiO<sub>2</sub>)<sub>1.4</sub>(SnO)<sub>0.665</sub>(ZnO)(WO<sub>3</sub>)<sub>0.275</sub>**

- 10 El procedimiento del Ejemplo 1 se repite con las cantidades de materias primas dadas en la Tabla 15, en donde también se muestran los resultados de las pruebas colorísticas del pigmento obtenido.

Tabla 15

Masa inicial (g)				Relación molar				Tono de masa		
TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	WO <sub>3</sub>	h*	C*	L*
20.69	16.57	15.05	12.68	1.4	0.665	1	0.275	47.02	58.63	41.83

**Ejemplo 16: (TiO<sub>2</sub>)<sub>1.6</sub>(SnO)<sub>0.892</sub>(WO<sub>3</sub>)<sub>0.25</sub>(ZnO)(SiO<sub>2</sub>)**

- 15 Se pesan en un vaso de precipitados 22.30 g de TiO<sub>2</sub>, 17.63 g de SnO, 1.87 g de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 14.20 g de ZnO y 0.652 g de SiO<sub>2</sub>, se premezclan bien con una espátula y se transfieren a una botella de plástico de 250 ml con 250 g de perlas de esteatita (diámetro: 10 mm). El material premezclado luego se mezcla en forma seca en un mezclador intensivo (Skandex) durante 2 minutos. La mezcla cruda se transfiere a un matraz de cuarzo y luego se calienta a 875 °C bajo nitrógeno (20 l/h) en 1 hora y luego se calcina durante 1 hora. El clínker de horno se muele como se describió anteriormente en un molino vibratorio de porcelana. Después del secado y la desaglomeración, las pigmentaciones de plastisol se preparan y se someten a colorimetría. La Tabla 16 muestra las cantidades de las materias primas empleadas y los resultados de las pruebas colorísticas.
- 20

Tabla 16

Relación molar					Tono de masa		
TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	WO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	h*	C*	L*
1.6	0.75	1	0.25	1	45.12	54.54	36.72

**Ejemplo 17: (TiO<sub>2</sub>)<sub>1.6</sub>(SnO)<sub>0.86</sub>(ZnO)(WO<sub>3</sub>)<sub>0.14</sub>**

- 5 Se pesan en un matraz 29.07 g de TiO<sub>2</sub> dopado con 20% en moles de tungsteno, 21.13 g de SnO y 14.80 g de ZnO, se premezclan bien con una espátula y se transfieren a una botella de plástico de 250 ml llena de 250 g de esteatita (diámetro: 9 mm). El material premezclado luego se mezcla en forma seca en un mezclador intensivo (Skandex) durante 2 minutos. La mezcla cruda se transfiere a un matraz de cuarzo y luego se calienta a 800°C bajo nitrógeno (20 l/h) en 1 hora y luego se calcina durante 1 hora. El clínker de horno se muele como se describió anteriormente en un molino vibratorio de porcelana. Después del secado y la desaglomeración, las pigmentaciones de plastisol se preparan y se someten a colorimetría. La Tabla 17 muestra las cantidades de las materias primas empleadas y los resultados de las pruebas colorísticas.
- 10

Tabla 17

Masa inicial (g)			Relación molar				Tono de masa		
TiO <sub>2</sub> -W	SnO	ZnO	TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	WO <sub>3</sub>	h*	C*	L*
29.07	21.13	14.80	1.6	0.86	1.0	0.138	55.46	71.0	50.13

**Ejemplo 18: (TiO<sub>2</sub>)<sub>1.6</sub>(SnO)<sub>0.94</sub>(ZnO)<sub>0.75</sub>(WO<sub>3</sub>)<sub>0.25</sub> (K<sub>2</sub>O)<sub>0.05</sub>**

- 15 Se pesan 21.79 g de TiO<sub>2</sub>, 21.59 g de SnO, 10.63 g de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 10.63 g de ZnO y 0.59 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en un vaso de precipitados, se premezclan bien con una espátula y luego se transfieren a una botella de plástico de 250 ml llena de 250 g de perlas de esteatita (diámetro: 9 mm). El material premezclado luego se mezcla en forma seca en un mezclador intensivo (Skandex) durante 2 minutos. La mezcla cruda se transfiere al matraz de cuarzo y luego se calienta a 800°C bajo nitrógeno (20 l/h) en 1 hora y luego se calcina durante 1 hora. El clínker de horno se muele como se describió anteriormente en un molino vibratorio de porcelana. Después del secado y la desaglomeración, las pigmentaciones de plastisol se preparan y se someten a colorimetría. La Tabla 18 muestra las cantidades de las materias primas empleadas y los resultados de las pruebas colorísticas.
- 20

Tabla 18

Masa inicial (g)					Relación molar					Tono de masa		
TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO	ZnO	WO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	h*	C*	L*
21.79	21.59	10.40	10.63	0.59	1.6	0.94	0.75	0.25	0.05	52.48	73.84	45.7

**Ejemplo 19: (TiO<sub>2</sub>)<sub>1.6</sub>(SnO)<sub>0.84</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>0.1</sub>(ZnO)<sub>0.75</sub>(WO<sub>3</sub>)<sub>0.25</sub> (K<sub>2</sub>O)<sub>0.05</sub>**

- 25 Se pesan 21.70 g de TiO<sub>2</sub>, 19.21 g de SnO, 2.56 g de SnO<sub>2</sub>, 10.58 g de ZnO, 10.63 g de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> y 0.59 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en un vaso de precipitados, se premezclan bien con una espátula y luego se transfieren a una botella de plástico de 250 ml lleno con 250 g de perlas de esteatita (diámetro: 9 mm). El material premezclado se mezcla luego en forma seca en un mezclador intensivo (Skandex) durante 10 min. La mezcla cruda se transfiere al matraz de cuarzo y luego se calienta a 800°C bajo nitrógeno (20 l/h) en 1 hora y luego se calcina durante 1 hora. El clínker de horno se muele como se describió anteriormente en un molino vibratorio de porcelana. Después del secado y la desaglomeración, las
- 30

## ES 2 690 788 T3

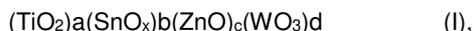
pigmentaciones de plastisol se preparan y se someten a colorimetría. La Tabla 19 muestra las cantidades de las materias primas empleadas y los resultados de las pruebas colorísticas.

Tabla 19

Masa inicial (g)						Tono de masa		
TiO <sub>2</sub>	SnO	SnO <sub>2</sub>	ZnO	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	h*	C*	L*
21.70	19.21	2.56	10.58	10.63	0.59	52.39	71.81	46.98

## REIVINDICACIONES

1. Un pigmento que comprende óxido de titanio, óxido de estaño, óxido de cinc y óxido de tungsteno, en donde las relaciones molares de los óxidos corresponden a una composición de fórmula



5 en donde

SnO<sub>x</sub> comprende SnO y SnO<sub>2</sub> en una relación molar de SnO : SnO<sub>2</sub> de 0.7 : 0.3 a 1 : 0;

0.8 ≤ a ≤ 3.0;

0.3 ≤ b ≤ 2.0;

0.3 ≤ c ≤ 1.3; y

10 0.01 ≤ d ≤ 0.8.

2. Un pigmento de acuerdo con la reivindicación 1 de composición empírica de fórmula



en donde

15 SnO<sub>x</sub> comprende SnO y SnO<sub>2</sub> en una relación molar de SnO: SnO<sub>2</sub> de 0,7: 0,3 a 1 : 0; E<sub>y</sub>O<sub>z</sub> es un óxido de un elemento seleccionado de Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Si, Ge, Sb, Bi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, La, Ce, Eu o una combinación de los mismos;

SnO<sub>x</sub> y/o ZnO pueden ser parcialmente reemplazados por el sulfuro correspondiente;

E<sub>y</sub>O<sub>z</sub> puede ser reemplazado por E<sub>y</sub>S<sub>z</sub>;

y varía de 1 a 2; z varía de 1 a 5;

20 0.8 ≤ a ≤ 3.0;

0.3 ≤ b ≤ 2.0;

0.3 ≤ c ≤ 1.3;

0.01 ≤ d ≤ 0.8; y

0 ≤ e ≤ 0.5.

25 3. El pigmento de acuerdo con la reivindicación 2, en donde

1.1 ≤ a ≤ 2.4; 0.5 ≤ b ≤ 1.5; 0.4 ≤ c ≤ 1.1; 0.1 ≤ d ≤ 0.6; y 0 ≤ e ≤ 0.3.

4. El pigmento de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en donde E<sub>y</sub>O<sub>z</sub> es un óxido de K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Bi, V, Nb, Ta, Mn o una combinación de los mismos.

30 5. El pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde ZnO está parcialmente sustituido por ZnS y la relación molar de ZnO a ZnS está en el intervalo de 1.25 : 0.05 a 1.0 : 0.3.

6. El pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, en donde el pigmento comprende un sulfuro de Sn, Ca, Ba o Mn.

7. El pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 2 a 6, en donde 0.4 ≤ c ≤ 0.7 y 0.01 ≤ e ≤ 0.3.

8. El pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, en donde 0.1 ≤ d ≤ 0.5

35 9. El pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación molar de SnO:SnO<sub>2</sub> en SnO<sub>x</sub> es de 0.75 : 0.25 a 0.98 : 0.02, preferiblemente de 0.8 : 0.2 a 0.9 : 0.1.

10. El pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, en donde el pigmento está recubierto con al menos una capa, preferiblemente una capa inorgánica.

11. Un proceso para producir un pigmento como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, proceso que comprende
- 5 a) mezclar  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{WO}_3$ , o un compuesto precursor del mismo, y opcionalmente al menos un compuesto seleccionado entre  $\text{E}_y\text{O}_z$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{ZnS}$  o  $\text{E}_y\text{S}_z$ , o un compuesto precursor del mismo como un polvo seco para formar una mezcla en polvo;
- b) calcinar la mezcla de polvo a una temperatura de 600 a 950°C para formar un clínker de horno;
- c) moler el clínker de horno para formar partículas de pigmento; y
- d) recubrir opcionalmente las partículas de pigmento con al menos una capa.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la temperatura de calcinación es de 700 a 875°C.
- 10 13. Una mezcla de pigmentos que comprende
- a) 1% a 90% en peso de un pigmento como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, y
- b) 10% a 99% en peso de uno o más pigmentos adicionales seleccionados del grupo que consiste en un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico y un pigmento de efecto.
- 15 14. El uso del pigmento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o la mezcla de pigmentos de acuerdo con la reivindicación 13 para colorear pinturas, tintas de impresión, tintas líquidas, cosméticos, plásticos, películas, fibras, esmaltes para cerámica y vidrio.
- 15 15. Pinturas, tintas de impresión, tintas líquidas, cosméticos, plásticos, películas, fibras, esmaltes para cerámica y vidrio, que están coloreadas con un pigmento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o la mezcla de pigmentos de acuerdo con la reivindicación 13.