(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 706 193**

(51) Int. CI.:

C01G 19/00	(2006.01)	***C08K 3/22***	(2006.01)
C01G 23/00	(2006.01)	***C08K 3/26***	(2006.01)
C01G 37/14	(2006.01)	***C09D 7/61***	(2008.01)
C01G 45/12	(2006.01)		
C01G 49/00	(2006.01)		
C01G 51/00	(2006.01)		
C01B 13/18	(2006.01)		
C01G 1/02	(2006.01)		
C01G 37/00	(2006.01)		
C01G 45/00	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2015 E 15169787 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2952479**

(54) Título: **Pigmento verde sin níquel**

(30) Prioridad:

04.06.2014 US 201414296401

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2019

(73) Titular/es:

FERRO CORPORATION (100.0%)
6060 Parkland Boulevard
Mayfield Heights, OH 44124, US

(72) Inventor/es:

LETSCHERT, HANS-PETER;
LUDWIG, STEPHAN;
DETRIE, TERRY J. y
SAKOSKE, GEORGE E.

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

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

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 verde sin níquel

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La divulgación objeto se refiere en general a composiciones de pigmento y a un procedimiento para preparar composiciones de pigmento.

La presente invención se refiere a un pigmento verde que carece de níquel en cualquier forma y a un procedimiento para fabricarlo. El pigmento es una solución sólida de óxidos metálicos, incluyendo una espinela [124] que puede contener ciertas combinaciones de litio, sodio, cobalto, cinc, calcio, magnesio, cobre, titanio, manganeso, estaño y germanio, y una espinela [134] que puede contener ciertas combinaciones de litio, sodio, cromo, boro, hierro, manganeso aluminio, titanio, estaño y germanio.

El pigmento verde produce colores similares a los de los pigmentos verdes que contienen níquel y proporciona un ángulo de tono alto y una TSR (reflectancia solar total) alta.

2. Descripción de la técnica anterior

Los pigmentos son ampliamente utilizados en diversas aplicaciones, tales como pinturas, tintas, plásticos, cauchos, cerámicas, esmaltes y vidrios. Hay varias razones para usar pigmentos inorgánicos. Entre ellas se encuentran las propiedades colorísticas de los pigmentos, sus características de reflectancia tanto visibles como ultravioleta (UV) e infrarroja (IR), su solidez a la luz y su estabilidad a altas temperaturas. La estabilidad a alta temperatura es necesaria cuando los objetos que se colorean se producen a temperaturas elevadas.

Los pigmentos exhiben ciertos colores porque reflejan y absorben selectivamente ciertas longitudes de onda de la luz. La luz blanca es una mezcla aproximadamente igual de todo el espectro visible de luz. Cuando la luz blanca encuentra un pigmento coloreado, algunas longitudes de onda se absorben a medida que interactúan con la estructura electrónica del pigmento. Estas interacciones están determinadas por la química y la estructura cristalina del pigmento. Las longitudes de onda no absorbidas se reflejan de nuevo en el observador y este espectro de luz visible reflejada crea la aparición de un color. Por ejemplo, el azul ultramarino refleja la luz azul, normalmente, entre 400 y 500 nanómetros de longitud de onda y absorbe la luz visible de otras longitudes de onda.

La aparición de pigmentos también depende del espectro de la fuente de luz. La luz solar tiene una temperatura de color alta y un espectro bastante uniforme, y se considera un estándar para la luz blanca. Las fuentes de luz artificial, incluyendo luz fluorescente, tienden a tener grandes picos en algunas regiones de su espectro y valles profundos en otras regiones. Visto bajo estas condiciones, los pigmentos pueden exhibir diferentes colores.
El documento de la técnica anterior US 4.202.702 A se refiere a pigmentos inorgánicos que comprenden una solución sólida de al menos dos espinelas diferentes.
El documento de la técnica anterior EP 2 100 853 A se refiere a pigmentos, entre otros a pigmentos verdes, por lo que estos pigmentos verdes están libres de níquel y comprenden Co, Al, Mg y Fe.
El documento de la técnica anterior US 5 501 733 A se refiere a partículas fluoradas de un pigmento/colorante de sesquisulfuro de metal de tierras raras. En este documento de la técnica anterior, el sulfuro de neodimio se usa para obtener colores verdes u otros sulfuros de lantanoides para obtener colores verdosos.

Sumario

A continuación se presenta un resumen simplificado de la invención para proporcionar una comprensión básica de algunos aspectos de la invención. Este resumen no es una visión general extensa de la invención. No pretende identificar elementos clave o críticos de la invención ni delinear el alcance de la invención. Su único propósito es presentar algunos conceptos de la invención en una forma simplificada como preludio a la descripción más detallada que se presenta más adelante.

Un pigmento inorgánico en el espacio del color verde es la espinela $Ti(Co_x,Ni_y,Zn_z)O_8$ (x+y+z=2). La desventaja de ese compuesto es que el níquel se lixivia fácilmente, lo que conduce a un etiquetado tóxico de dichos pigmentos.

Además, en el espacio del color turquesa, el $CoLi(Ti_3Li)O_8$ se conoce como pigmento, pero está más cerca del azul que del verde en el tono del color.

En consecuencia, se necesitan mejoras en los pigmentos libres de níquel en el espacio del color verde.

Con el objeto de conseguir los fines anteriores y relacionados, la invención, después, comprende las características que se describen a continuación y se señalan particularmente en las reivindicaciones. La siguiente descripción y los

dibujos anexos exponen con detalle ciertas realizaciones ilustrativas de la invención. Estas realizaciones son indicativas, sin embargo, de algunas de las diversas formas en que se pueden emplear los principios de la invención. Otros objetos, ventajas y características novedosas de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención cuando se considere en conjunto con los dibujos.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un espectro UV-VIS-NIR del $Li_{15}Co_{0,5}(Ti_{25}Li_{0,5}Cr)O_8$ de la invención y el pigmento verde que contiene níquel convencional de Ferro (BO3433).

La Figura 2 es un espectro UV-VIS-NIR de $Li_2Co(Ti_5Li_2Cr_2)O_{16}$ del Ejemplo 8 calcinado a 800 ºC durante 4 horas y a 1200 ºC durante 12 horas.

La Figura 3 es el espectro UV-VIS-NIR de $CoNa(Ti_3Li)O_8$ del Ejemplo 9.

Descripción detallada de la invención

Los inventores en el presente documento comenzaron a trabajar sistemáticamente para desarrollar un pigmento inorgánico más verde que está libre de níquel al cambiar la composición del $CoLi(Ti_3Li)O_8$ turquesa mediante la modificación de la composición. $Co^{II}Li^{I}(Ti^{IV}{}_3Li^{I})O_8$ podría describirse como una espinela [124] de los estados de oxidación de los metales involucrados. La fórmula general de una espinela es $A_2(B_4)O_8$, donde el catión A está en coordinación tetraédrica y el catión B está en coordinación octaédrica. Al cambiar la proporción de Li y Co en este compuesto, el tono del color se puede cambiar, pero el color todavía está en el rango del color turquesa (azulado), por ejemplo de $CoLi(Ti_3Li)O_8$ a $Co_{15}(Ti_3Li)O_8$).

La estructura de la espinela también permanece incluso si la proporción de los elementos no se ajusta exactamente a la composición teórica. En este caso, la electroneutralidad se conserva creando vacantes de cationes o aniones. Estas vacantes también influyen en el color de la espinela. Los inventores han descubierto que mediante la reducción del contenido de Li de $CoLi(Ti_3Li)O_8$ por 0,5 mol a $CoLi_{0,5}Me_{0,5}(Ti_3Li)O_8$, donde Me es un metal o metaloide univalente, el color se desplaza al espacio del color más verde.

También es posible incorporar otros elementos en la misma [124] estructura de la espinela como: Cu, Zn, Mg y Ca, en lugar de Co o Li, dicho intercambio de los elementos en la posición A de la espinela da como resultado varios colores: $CoCu_{0,5}(Ti_3Li)O_8$ (gris oscuro), $Co_{0,5}Zn_{0,5}Li(Ti_3Li)O_8$ (turquesa claro), $Co_{0,9}Zn_{0,1}Li(Ti_3Li)O_8$ (turquesa claro), $Co_{0,5}Cu(Ti_3Li)O_8$ (gris verdoso oscuro), $Co_{0,5}Mg_{0,5}Li(Ti_3Li)O_8$ (turquesa claro). Sin embargo, dichos ensayos aún no cambian el color al espacio del color de la serie de $Ti(Co_x,Ni_y,Zn_z)O_8$ que contiene Ni.

Además de las espinelas [124], también son posibles espinelas [134] de la fórmula general $A^{I}(B^{III}C^{IV})O_8$, tales como: $LiAlMnO_8$, $LiFeTiO_8$ o $LiCrTiO_8$. El último mencionado es de color beige sucio.

Los inventores descubrieron que este último compuesto, que también podría escribirse como $Li_2(Cr_2Ti_2)O_8$ podría usarse para formar soluciones sólidas con la espinela [124] de color turquesa $CoLi(Ti_3Li)O_8$ en cualquier proporción. Por ejemplo, una solución sólida 1:1: $Li_2(Cr_2Ti_2)O_8$ + $CoLi(Ti_3Li)O_8$ -> $Li_3Co(Ti_5LiCr_2)O_{16}$ = $Li_{1,5}Co_{0,5}(Ti_{2,5}Li_{0,5}Cr)O_8$.

Este último compuesto mencionado es interesante ya que está coloreado como el $Ti(Co_x,Ni_y,Zn_z)O_4$ que contiene Ni, donde x + y + z = 2.

El pigmento estándar que contiene níquel de Ferro Corporation $Ti(Co_x,Ni_y,Zn_z)O_8$ (x+y+z=2) denominado BO3433 tiene un ángulo de tono de 150,6° mientras que el compuesto $Li_{1,5}Co_{0,5}(Ti_{2,5}Li_{0,5}Cr)O_8$ tiene un ángulo de tono de 150,9°. Por tanto, $Li_{1,5}Co_{0,5}(Ti_{2,5}Li_{0,5}Cr)O_8$ es un sustituto casi perfecto sin níquel para BO3433. Las soluciones sólidas de la espinela [124] $CoLi(Ti_3Li)O_8$ con las espinelas [134] $Li_2(Cr_2Ti_2)O_8$ producen colores más verdes a lo largo de las líneas de BO3433 de Ferro sin níquel.

En consecuencia, una realización de la invención es un pigmento verde sin níquel que comprende una solución sólida de un primero y segundo óxidos metálicos mixtos, (a) el primer óxido metálico mixto que comprende (i) al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio, (ii) al menos un elemento B seleccionado del grupo que consiste en cobalto, cinc, calcio, magnesio y cobre, y (iii) al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, (b) un segundo óxido metálico mixto que comprende (i) al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio, (ii) al menos un elemento C seleccionado del grupo que consiste en cromo, boro, hierro, manganeso y aluminio, y (iii) al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso y germanio, y (c) sin níquel,

En consecuencia, una realización de la invención es un pigmento que comprende una solución sólida de (a) una espinela [124] que tiene la fórmula $AB(D_3A)O_8$, donde A se selecciona del grupo que consiste en Li y Na; en la que B se selecciona del grupo que consiste en Co, Zn, Ca, Mg y Cu; y D se selecciona del grupo que consiste en Ti, Mn, Sn y Ge) con (b) una espinela [134] que tiene la fórmula $A_2(C_2D_2)O_8$ en la que A se selecciona del grupo que consiste en

Li y Na; C se selecciona del grupo que consiste en Cr, B, Fe, y Mn, y D se selecciona del grupo que consiste en Ti, Mn, Sn y Ge, en el que el pigmento exhibe un ángulo de tono entre 120 y 180°.

Una realización de la invención es un procedimiento para fabricar un pigmento verde sin níquel que comprende una solución sólida de primero y segundo óxidos metálicos mixtos, comprendiendo el procedimiento, (a) mezclar partículas de (i) un primer óxido metálico mixto que comprende (1) al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio, (2) al menos un elemento B seleccionado del grupo que consiste en cobalto, cinc, calcio, magnesio y cobre, (3) al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, (4) sin níquel, con (ii) un segundo óxido metálico mixto que comprende (1) al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio, (2) al menos un elemento C seleccionado del grupo que consiste en cromo, boro, hierro, manganeso y aluminio, y (3) al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y (4) sin níquel, para formar una mezcla, y (b) calentar la mezcla a una temperatura de 800-1700 ºC durante un tiempo de 1 a 1000 minutos para formar al menos uno de partículas y aglomerados de un pigmento verde.

Una realización de la invención es un procedimiento para impartir un color verde a un sustrato, que comprende, (a) aplicar a un sustrato y (b) disparar un pigmento verde sin níquel que comprende una solución sólida de un primer y un segundo óxidos metálicos mixtos, (i) comprendiendo el primer óxido metálico mixto (1) al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio, (2) al menos un elemento B seleccionado del grupo que consiste en cobalto, cinc, calcio, magnesio y cobre, (3) al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y (4) sin níquel, (ii) comprendiendo el segundo óxido metálico mixto (1) al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio, (2) al menos un elemento C seleccionado del grupo que consiste en cromo, boro, hierro, manganeso y aluminio y, (3) al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y (4) sin níquel.

Una realización de la invención es un procedimiento para impartir un color verde a una composición plástica, que comprende, mezclar en fusión (a) una composición plástica, con (b) un pigmento verde sin níquel que comprende una solución sólida de un primero y segundo óxidos metálicos mixtos, (i) comprendiendo el primer óxido metálico mixto (1) al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio, (2) al menos un elemento B seleccionado del grupo que consiste en cobalto, cinc, calcio, magnesio y cobre, (3) al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y (4) sin níquel, (ii) comprendiendo el segundo óxido metálico mixto (1) al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio, (2) al menos un elemento C seleccionado del grupo que consiste en cromo, boro, hierro, manganeso y aluminio, (3) al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y (4) sin níquel.

Las composiciones de pigmento en cuestión son una solución sólida de una espinela [124] y una espinela [134]. En una realización, la espinela [124] tiene la fórmula $BA(D_3A)O_8$. En una realización, la espinela [134] tiene la fórmula $A_2(C_2D_2)O_8$. En una realización, la espinela [124] tiene la fórmula $BA(D_3A)O_8$ y la espinela [134] tiene la fórmula $A_2(C_2D_2)O_8$. En una realización, la espinela [124] tiene una fórmula seleccionada del grupo que consiste en (Co, Zn, Ca, Mg, Cu)(Li, Na)[(Ti, Mn, Sn, Ge)$_3$(Li, Na)]O_8, $CoLi(Ti_3Li)O_8$ y $Co_{(1-x)}Zn_xLi(Ti_3Li)O_8$, donde x es 0 a 1. En una realización, la espinela [134] tiene la fórmula (Li, Na) [(Cr, B, Fe, Mn, Al)$_2$(Ti, Mn, Sn, Ge)$_2$]O_8. En una realización, la espinela [124] tiene una fórmula seleccionada del grupo que consiste en (Co, Zn, Ca, Mg, Cu)(Li, Na)[(Ti, Mn, Sn, Ge)$_3$(Li, Na)]O_8, $CoLi(Ti_3Li)O_8$ y $Co_{(1-x)}Zn_xLi(Ti_3Li)O_8$, donde x es de 0 a 1 y la espinela [134] tiene la fórmula (Li, Na) [(Cr, B, Fe, Mn, Al)$_2$(Ti, Mn, Sn, Ge)$_2$]O_8.

En una realización preferida, la espinela [134] tiene la fórmula $Li_2(Cr_2Ti_2)O_8$.

En cualquier realización de la invención, el pigmento puede incluir un primer óxido metálico mixto seleccionado del grupo que consiste en $CoLi(Ti_3Li)O_8$, $CoLi(Ti_3Na)O_8$, $CoLi(Mn_3Li)O_8$, $CoLi(Ti_3Li)O_8$, $CoLi(Ge_3Li)O_8$, $CoLi(Mn_3Na)O_8$, $CoLi(Ti_3Na)O_8$, $CoLi(Ge_3Na)O_8$, $CoLi(Sn_3Li)O_8$, $CoLi(Sn_3Na)O_8$, $CoNa(Ti_3Li)O_8$, $CoNa(Ti_3Na)O_8$, $CoNa(Mn_3Li)O_8$, $CoNa(Ti_3Li)O_8$, $CoNa(Ge_3Li)O_8$, $CoNa(Mn_3Na)O_8$, $CoNa(Ti_3Na)O_8$, $CoNa(Ge_3Na)O_8$, $CoNa(Sn_3Li)O_8$, $CoNa(Sn_3Na)O_8$, $ZnLi(Ti_3Li)O_8$, $ZnLi(Ti_3Na)O_8$, $ZnLi(Mn_3Li)O_8$, $ZnLi(Ti_3Li)O_8$, $ZnLi(Ge_3Li)O_8$, $ZnLi(Mn_3Na)O_8$, $ZnLi(Ti_3Na)O_8$, $ZnLi(Ge_3Na)O_8$, $ZnLi(Sn_3Li)O_8$, $ZnLi(Sn_3Na)O_8$, $ZnNa(Ti_3Li)O_8$, $ZnNa(Ti_3Na)O_8$, $ZnNa(Mn_3Li)O_8$, $ZnNa(Ti_3Li)O_8$, $ZnNa(Ge_3Li)O_8$, $ZnNa(Mn_3Na)O_8$, $ZnNa(Ti_3Na)O_8$, $ZnNa(Ge_3Na)O_8$, $ZnNa(Sn_3Li)O_8$, $ZnNa(Sn_3Na)O_8$, $CaLi(Ti_3Li)O_8$, $CaLi(Ti_3Na)O_8$, $CaLi(Mn_3Li)O_8$, $CaLi(Ti_3Li)O_8$, $CaLi(Ge_3Li)O_8$, $CaLi(Mn_3Na)O_8$, $CaLi(Ti_3Na)O_8$, $CaLi(Ge_3Na)O_8$, $CaLi(Sn_3Li)O_8$, $CaLi(Sn_3Na)O_8$, $CaNa(Ti_3Li)O_8$, $CaNa(Ti_3Na)O_8$, $CaNa(Mn_3Li)O_8$, $CaNa(Ti_3Li)O_8$, $CaNa(Ge_3Li)O_8$, $CaNa(Mn_3Na)O_8$, $CaNa(Ti_3Na)O_8$, $CaNa(Ge_3Na)O_8$, $CaNa(Sn_3Li)O_8$, $CaNa(Sn_3Na)O_8$, $MgLi(Ti_3Li)O_8$, $MgLi(Ti_3Na)O_8$, $MgLi(Mn_3Li)O_8$, $MgLi(Ti_3Li)O_8$, $MgLi(Ge_3Li)O_8$, $MgLi(Mn_3Na)O_8$, $MgLi(Ti_3Na)O_8$, $MgLi(Ge_3Na)O_8$, $MgLi(Sn_3Li)O_8$, $MgLi(Sn_3Na)O_8$, $MgNa(Ti_3Li)O_8$, $MgNa(Ti_3Na)O_8$, $MgNa(Mn_3Li)O_8$, $MgNa(Ti_3Li)O_8$, $MgNa(Ge_3Li)O_8$, $MgNa(Mn_3Na)O_8$, $MgNa(Ti_3Na)O_8$, $MgNa(Ge_3Na)O_8$, $MgNa(Sn_3Li)O_8$, $MgNa(Sn_3Na)O_8$, $CuLi(Ti_3Li)O_8$, $CuLi(Ti_3Na)O_8$, $CuLi(Mn_3Li)O_8$, $CuLi(Ti_3Li)O_8$, $CuLi(Ge_3Li)O_8$, $CuLi(Mn_3Na)O_8$, $CuLi(Ti_3Na)O_8$, $CuLi(Ge_3Na)O_8$, $CuLi(Sn_3Li)O_8$, $CuLi(Sn_3Na)O_8$, $CuNa(Ti_3Li)O_8$, $CuNa(Ti_3Na)O_8$, $CuNa(Mn_3Li)O_8$, $CuNa(Ti_3Li)O_8$, $CuNa(Ge_3Li)O_8$, $CuNa(Mn_3Na)O_8$, $CuNa(Ti_3Na)O_8$, $CuNa(Ge_3Na)O_8$, $CuNa(Sn_3Li)O_8$, $CuNa(Sn_3Na)O_8$ y combinaciones de los mismos.

En cualquier realización de la invención, el pigmento puede incluir un segundo óxido metálico mixto seleccionado del grupo que consiste en $Li_2(Cr_2Ti_2)O_8$, $Li_2(Cr_2Mn_2)O_8$, $Li_2(Cr_2Sn_2)O_8$, $Li_2(Cr_2Ge_2)O_8$, $Li_2(B_2Ti_2)O_8$, $Li_2(B_2Mn_2)O_8$,

$Li_2(B_2Sn_2)O_8$, $Li_2(B_2Ge_2)O_8$, $Li_2(Fe_2Ti_2)O_8$, $Li_2(Fe_2Mn_2)O_8$, $Li_2(Fe_2Sn_2)O_8$, $Li_2(Fe_2Ge_2)O_8$, $Li_2(Mn_2Ti_2)O_8$, $Li_2(Mn_2Sn_2)O_8$, $Li_2(Mn_2Ge_2)O_8$, $Li_2(Al_2Ti_2)O_8$, $Li_2(Al_2Mn_2)O_8$, $Li_2(Al_2Sn_2)O_8$, $Li_2(Al_2Ge_2)O_8$, $Na_2(Cr_2Ti_2)O_8$, $Na_2(Cr_2Mn_2)O_8$, $Na_2(Cr_2Ge_2)O_8$, $Na_2(Cr_2Sn_2)O_8$, $Na_2(B_2Ti_2)O_8$, $Na_2(B_2Mn_2)O_8$, $Na_2(B_2Ge_2)O_8$, $Na_2(B_2Sn_2)O_8$, $Na_2(Fe_2Ti_2)O_8$, $Na_2(Fe_2Mn_2)O_8$, $Na_2(Fe_2Ge_2)O_8$, $Na_2(Sn_2Mn_2)O_8$, $Na_2(Mn_2Ti_2)O_8$, $Na_2(Mn_2Ge_2)O_8$, $Na_2(Al_2Ti_2)O_8$, $Na_2(Al_2Mn_2)O_8$, $Na_2(Al_2Sn_2)O_8$ y $Na_2(Al_2Ge_2)O_8$ y combinaciones de los mismos.

Las espinelas [124] y [134] en los dos párrafos anteriores pueden combinarse en varias relaciones molares, por ejemplo 100:1 a 1:100, 50:1 a 1:50, 25:1 a 1:25, o 10:1 a 1:10 o valores entremedias. Las relaciones se pueden calcular basándose en el elemento A como se establece en las fórmulas $BA(D_3A)O_8$ o $A_2(C_2D_2)O_8$.

Mientras que los pigmentos de la invención no incluyen ningún níquel añadido de forma intencionada, es posible que se pueda encontrar níquel residual en los pigmentos del producto de la invención. Dicho níquel puede estar de forma natural en combinación con otros metales de transición usados en los pigmentos de la invención, tal como cobalto, manganeso, hierro, cinc y similares. En cualquier caso, independientemente de la fuente, en una realización, los pigmentos de la invención tienen níquel lixiviable de menos de 100 ppm, preferentemente menos de 10 ppm, más preferentemente menos de 1 ppm cuando se mide de acuerdo con la norma DIN EN71/3:2013.

Procesamiento de los pigmentos.

Las espinelas mixtas finales se forman combinando y calcinando proporciones apropiadas de compuestos reactivos, generalmente sales, que contienen los metales de interés. Por ejemplo, carbonatos, nitratos, oxalatos, fosfatos, hidróxidos, fluoruros, boratos, ácido bórico, organometálicos (tales como alcóxidos, etóxidos, metóxidos, propóxidos, butóxidos, pentoxidos, etc.), que incluyen uno o más de los metales (o metaloides) de interés, a saber Co, Zn, Ca, Mg, Cu, Li, Na, Ti, Mn, Sn, Ge, Cr, B, Fe, Mn y Al. Se pretende que la oración anterior se lea como una divulgación de cada combinación posible de metal nombrado (metaloide) con cada posible anión enumerado. Las mezclas se calcinan a 700-1700 ºC, preferentemente a 800-1700 °C, preferentemente a 700-1500 °C, más preferentemente a 800-1100 ºC, durante 1-10000 minutos, preferentemente 1-1000 minutos, más preferentemente 1-100 minutos, y se muele hasta un tamaño de partícula deseado, por ejemplo de 0,001-50 micrómetros, 0,01-40 micrómetros, 0,1-25 micrómetros o 1-10 micrómetros. Cualquier operación de calcinación y molienda desvelada en el presente documento se puede realizar en los momentos, temperaturas y para lograr los tamaños de partícula anotados en la frase anterior. Más preferentemente, la calcinación se realiza a 800-1100 ºC durante 60-360 minutos.

En los métodos de la invención, el pigmento calcinado se puede enfriar, por ejemplo, a temperatura ambiente a una velocidad de 1-50 ºC por minuto. Las partículas de pigmento calcinadas pueden reducirse de tamaño mediante, por ejemplo, molienda, a un tamaño de partícula D_{50} de 1-10 micrómetros.

Las partículas de partida de sales, (carbonatos, nitratos, oxalatos, etc.) puede ser de cualquier tamaño, pero para mejorar la reactividad y reducir los tiempos y costes de procesamiento, preferentemente tienen un tamaño de partícula D_{90} de menos de 20 micrómetros, más preferentemente de menos de 10 micrómetros, aún más preferentemente de menos de 6 micrómetros, e incluso más preferentemente de menos de 5 micrómetros.

En determinadas realizaciones, se pueden añadir uno o más mineralizadores en la cantidad de 0,01-10, preferentemente 0,01-5 % en peso de la mezcla bruta para ayudar a formar la espinela deseada, por ejemplo, NaCl, LiF, Na, SiF_6, $Na_3(AlF_6)$, KCl, NH_4Cl, BaF_2, CaF_2, H_3BO_3 y otros.

Aplicaciones. Los pigmentos de la invención pueden usarse para impartir color a pinturas (y otros recubrimientos), recubrimientos curables (tales como curables por radiación), productos para techos, tales como tejas, tintas, plásticos, cauchos, cerámicas, esmaltes y vidrios. Las composiciones de sustrato de plástico o caucho que pueden colorearse y marcarse usando los pigmentos verdes de acuerdo con la presente invención pueden basarse en materiales poliméricos que pueden ser naturales o sintéticos. Se pueden usar polímeros halogenados. Ejemplos incluyen resinas naturales, caucho, clorocaucho, caseína, resinas alquídicas modificadas con aceite, viscosa, acetato de celulosa, propionato de celulosa, acetobutirato de celulosa, nitrocelulosa u otros éteres o ésteres de celulosa. Los polímeros orgánicos sintéticos producidos por polimerización, poliadición o policondensación en termoestables o termoplásticos también pueden colorearse mediante la presente invención. Ejemplos son polietileno, poliestireno, polipropileno, poliisobutileno, cloruro de polivinilo, polivinilacetato, poliacrilonitrilo, ácido poliacrílico, otras poliolefinas y poliolefinas sustituidas, así como los ésteres del ácido metilacrílico, butadieno, así como los copolímeros de los mencionados anteriormente. Ejemplos de resinas de poliadición y policondensación son los productos de condensación de formaldehído con fenoles, resinas fenólicas, urea, tiourea y melamina, resinas de amino, poliésteres, poliamidas, policarbonatos y/o siliconas. Estos polímeros pueden estar presentes individualmente o en forma de mezclas como material plástico o fundidos hilados en fibras. También se pueden disolver como formadores de película o ligantes para lacas, pinturas o tintas de impresión, tales como aceite de linaza, nitrocelulosa, resinas de melamina, resinas acrílicas, resinas de urea formaldehído y similares. El uso pigmentario de los presentes pigmentos y compuestos verdes en otros recubrimientos o materiales, tales como compuestos de carbono-carbono también puede proporcionar ventajas con respecto a la reflexión de IR. También se contemplan como realizaciones de la invención son un cuerpo de plástico, tal como un sustrato que contiene el pigmento (tal como revestimiento de vinilo) y/o cualquier sustrato (vidrio, cerámica, metal, plástico, compuesto) con un revestimiento o pintura orgánica que contendría y utilizaría los

pigmentos verdes de la invención con propiedades tales como la marcabilidad por láser de alto contraste, propiedades electrónicas o propiedades de baja acumulación de calor. Una realización de la invención es un sustrato de metal o vidrio al menos parcialmente recubierto con el pigmento verde sin níquel de la reivindicación 1.

Recubrimientos curables. Los polímeros termoplásticos útiles representativos incluyen poliolefinas tales como polietileno y polipropileno, poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, poliimidas, poliamidas, poliuretanos, acrílicos, acrílicos de estireno, cloruros de polivinilo y otros. Para ciertas aplicaciones altamente sólidas, los polímeros termoplásticos que tienen un peso molecular promedio en número inferior a 35.000, y opcionalmente menos de aproximadamente 20.000, y opcionalmente menos de 10.000, proporcionará soluciones de viscosidad relativamente baja cuando se disuelvan en cantidades adecuadas de los monómeros insaturados, oligómeros y reactivos. Los polímeros acrílicos termoplásticos son generalmente útiles para proporcionar características de coste y rendimiento favorables, y se preparan convenientemente mediante procedimientos bien conocidos en la técnica, tales como mediante polimerización en solución de monómeros acrílicos y/o metacrílicos en un disolvente o diluyente adecuado.

Una realización de la invención es una pintura o recubrimiento que comprende pigmento fabricado por cualquier procedimiento desvelado en el presente documento, en el que la pintura o recubrimiento exhibe una reflectancia solar total sobre negro de al menos 15 % y, preferentemente, de al menos 20 %, de acuerdo con ASTM E903, que se calcula basándose en la irradiancia espectral de referencia estándar ASTM G173.

Una realización de la invención es una pintura o recubrimiento que comprende pigmentos desvelados en otro lugar en el presente documento en el que la pintura o recubrimiento exhibe una reflectancia solar total sobre negro de al menos un 15 % y, preferentemente, al menos un 20 %, de acuerdo con ASTM E903, que se calcula basándose en la irradiancia espectral de referencia estándar ASTM G173.

Una realización de la invención es una composición plástica que comprende pigmentos desvelados en otra parte en el presente documento o pigmentos hechos por cualquier procedimiento desvelado en el presente documento, en el que la composición plástica exhibe una reflectancia solar total sobre negro de al menos 15 % y, preferentemente, de al menos 20 %, de acuerdo con ASTM E903, que se calcula basándose en la irradiancia espectral de referencia estándar ASTM G173.

Cuando se utiliza en una composición plástica o recubrimiento curable, los pigmentos verdes de la invención se pueden usar junto con otros pigmentos. Se puede usar cualquier pigmento de óxido metálico mixto junto con los pigmentos verdes de la invención. Preferentemente, tales pigmentos adicionales también están libres de níquel de acuerdo con los objetivos de la invención. Sin embargo, en algunas realizaciones, se pueden usar pigmentos que contengan níquel. Se pueden usar pigmentos, tales como Pigment Yellow 184, Pigment Yellow 227, Pigment Orange 82 y Pigment Yellow 216 en cualquier combinación con los pigmentos verdes de la invención. Asimismo, por separado o en combinación, se pueden usar BiV, SnTiZn y $NiTiO_3$.

Una realización de la invención es un recubrimiento de plástico, caucho o curable (como se establece en los dos párrafos anteriores) que incluye un pigmento verde desvelado en otro lugar del presente documento o fabricado por cualquier procedimiento desvelado en otro lugar del presente documento.

Ejemplos. Los siguientes ejemplos ilustran, pero no limitan, el alcance de la invención.

Ejemplo 1.

El compuesto $Li_{1,5}Co_{0,5}(Ti_{2,5}Li_{0,5}Cr)O_8$ se produce mezclando en seco los óxidos metálicos o carbonatos (Tabla 1, más adelante), seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas y moliendo en húmedo a d_{90} de 4,5 micrómetros.

Tabla 1: Receta para producir $Li_{1,5}Co_{0,5}(Ti_{2,5}Li_{0,5}Cr)O_8$

19,09	kg	carbonato de litio
9,68	kg	óxido de cobalto
51,59	kg	dióxido de titanio
19,64	kg	óxido de cromo

La producción de $Li_{1,5}Co_{0,5}(Ti_{2,5}Li_{0,5}Cr)O_8$ se puede ilustrar a modo de ejemplo mediante la reacción siguiente:

$$Li_2(Cr_2Ti_2)O_8 + CoLi(Ti_3Li)O_8 \rightarrow Li_3Co(Ti_5LiCr_2)O_{16} = Li_{1,5}Co_{0,5}(Ti_{2,5}Li_{0,5}Cr)O_8.$$

El pigmento ($Li_{1,5}Co_{0,5}(Ti_{2,5}Li_{0,5}Cr)O_8$) produce las siguientes propiedades de color (CIELab D65 10°), donde la muestra de sistema de un solo pigmento incluye 6,4 g de Plastisol y 0,3 g de pigmento, mientras que la muestra de Tinte incluye 6,4 gramos de Plastisol; 0,3 gramos de Pigmento y 1,2 gramos de TiO_2-valores del color (CIELab D65 10°) de ese

ensayo medidos en Plastisol:

	Sistema de un solo pigmento	**Tinte**
L*	45 9	74,4
a*	-26	-18,2
b*	14,4	10,2
Ángulo de tono	151,1 ^{0}	150,9°

El plastisol en este y todos los ejemplos es una suspensión de PVC en un plastificante líquido, que es una formulación estándar disponible comercialmente en: Rottolin-Werk - Julius Rotter & Co.KG, Bayreuth, Alemania; y tiene el nombre del producto: Plastisol Typ U91.7.0.429.59.
Además, la TSR (sobre Negro) de este compuesto es 31 en comparación con un pigmento que contiene Ni convencional, que exhibe una TSR de 22 cuando se formula de modo idéntico. La TSR se mide de acuerdo con ASTM E903, que se calcula basándose en la irradiancia espectral de referencia estándar ASTM G173.

Ejemplo 2. $Li_4Co_3(Ti_{11}Li_3Cr_2)O_{32}$:

Los siguientes óxidos y carbonatos se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4,3 micrómetros.

Receta:

19,06	kg	carbonato de litio
14,49	kg	óxido de cobalto
56,65	kg	dióxido de titanio
9,8	kg	óxido de cromo

Valores de color (CIELab D65 10°) de ese ensayo medidos en Plastisol:

	Sistema de un solo pigmento	Tinte
L*	45,9	74,8
a*	-31,5	-22
b*	7,2	4,4

Ejemplo 3: $(Co_{1,3}Zn_{0,2}Li_2(Ti_{5,5}Li_{1,5}Cr)O_8$

Los siguientes óxidos y carbonatos se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4,4 micrómetros.

Receta:

8,53	kg	carbonato de litio
6,42	kg	óxido de cobalto
27,97	kg	dióxido de titanio
5,01	kg	óxido de cromo
1,07	Kg	Óxido de cinc

Valores de color (CIELab D65 10°) de ese ensayo medidos en Plastisol:

	Sistema de un solo pigmento	Tinte
L*	49	75,6
a*	-31,3	-21,4
b*	8,5	5,0

Ejemplo 4: $(CoLi_{0,5})(Ti_2Cr_{0,5}Sb_{0,5}Li)O_8$

Los siguientes óxidos y carbonatos se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4,4 micrómetros.

Receta:

8,45	kg	carbonato de litio
11,42	kg	óxido de cobalto
24,34	kg	dióxido de titanio
5,79	kg	óxido de cromo
10,34	kg	óxido de antimonio

Valores de color (CIELab D65 10°) de ese ensayo medidos en Plastisol:

	Sistema de un solo pigmento	Tinte
L*	41,3	72,4
a*	-20,9	-16
b*	8,5	5,8

Ejemplo 5, $LiCo_{0,5}(Ti_{2,5}LiCr)O_8$, con mineralizador.

Los siguientes óxidos y carbonatos se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 5,3 micrómetros.

Receta;

37,80	kg	carbonato de litio
19,16	kg	óxido de cobalto
103,18	kg	dióxido de titanio
38,89	kg	óxido de cromo
2	kg	Cloruro amónico

Valores de color (CIELab D65 10°) de ese ensayo medidos en Plastisol:

	Sistema de un solo pigmento	Tinte
L*	46,2	74,3
a*	-27,2	-19,2
b*	15,0	10,3

Ensayo de los pigmentos de los Ejemplos 1 y 2 en un esmalte de vidrio plano:

Los pigmentos de los Ejemplos 1 y 2 se probaron con 15 % de pigmento y 85 % de flujo de vidrio 104007, sin plomo, comercialmente disponible en Ferro Corporation, Cleveland, Ohio. La mezcla de pigmento/vidrio se serigrafió en vidrio

flotado de 4 mm y se calentó a 690 ºC durante 3 minutos.

Los valores de color resultantes (CIELab D65 10°) fueron:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
L*	48,7	46,5
a*	-29,1	-31,7
b*	17,7	13,5

En el espectro de la figura 1, la curva superior representa el pigmento de la invención $Li_{1,5}Co_{0,5}(Ti_{2,5}Li_{0,5}Cr)O_8$. La curva inferior representa el pigmento verde convencional que contiene níquel de Ferro (BO3433). Las líneas discontinuas verticales representan los límites del espectro visible. El pigmento libre de níquel de la invención proporciona una mayor reflectancia sobre el pigmento verde convencional que contiene níquel en prácticamente todo el espectro EM de 250 a 2500 nanómetros, especialmente en la región infrarroja general y especialmente en la región infrarroja cercana.

Ejemplo 6. $Li_2Co(Ti_5Li_2Cr_2)O_{16}$ se produce a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación.

Las siguientes materias primas en la Tabla 2 se mezclan en seco, seguido de calcinación a 800, 900, 1000, 1100 y 1200 ºC durante 4, 8 y 12 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4 micrómetros.

Tabla 3. Receta para producir $Li_2Co(Ti_5Li_2Cr_2)O_{16}$

19,09	kg	carbonato de litio
9,68	kg	óxido de cobalto
51,60	kg	dióxido de titanio
19,64	kg	óxido de cromo

Tabla 4. Los valores del color (CIELab D65 10°) de los ensayos con $Li_2Co(Ti_5Li_2Cr_2)O_{16}$ medidos en Plastisol:

Temperatura máx. PC]	**tiempo a la temperatura máx. [h]**	**L***	**a***	**b***
800	4	45,9	-24,3	15,7
800	8	45,4	-24,5	15,4
800	12	45,7	-25,5	14,8
900	4	42,0	-23,9	13,2
900	8	43,1	-25,0	
900	12	48,0	-28,6	
1000	4	47,5	-27,9	14,7
1000	8	45,7	-26,6	14,2
1000	12	45,4	-27,6	14,0
1100	4	45,0	-25,8	13,5
1100	8	43,2	-24,9	12,9
1100	12	44,3	-25,6	13,4
1200	4	44,6	-25,7	
1200	8	43,7	-24,7	13,0
1200	12	45,9	-26,2	13,5

Ejemplo 7. $Li_4Co_3(Ti_{11}Li_4Cr_2)O_{32}$ se produce a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación

Las siguientes materias primas en la Tabla 5 se mezclan en seco, seguido de calcinación a 800, 900, 1000, 1100 y 1200 ºC durante 4, 8 y 12 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4 micrómetros,

Tabla 6. Receta para producir $Li_4Co_3(Ti_{11}Li_4Cr_2)O_{32}$

19,06	kg	carbonato de litio
14,49	kg	óxido de cobalto
56,65	kg	dióxido de titanio
9,80	kg	óxido de cromo

Tabla 7, Los valores del color (CIELab D65 10°) de los ensayos con $Li_4Co_3(Ti_{11}Li_4Cr_2)O_{32}$ medidos en Plastisol:

temperatura máxima [° C]	**tiempo a temperatura máxima [h]**	**L***	**a***	**b***
800	4	48,1	-30,4	8,1
800	8	47,8	-31,0	8,0
800	12	46,5	-30,9	7,5
900	4	43,4	-30,1	7,2
900	8	44,2	-31,5	8,2
900	12	49,5	-34,7	7,5
1000	4	48,3	-34,3	7,7
1000	8	46,7	-33,7	8,0
1000	12	48,0	-34,1	7,7
1100	4	47,1	-33,3	7,2
1100	8	46,5	-33,1	7,4
1100	12	46,9	-33,3	7,3
1200	4	47,6	-32,1	6,7
1200	8	46,9	-32,9	7,3
1200	12	48,5	-33,2	7,0

Ejemplo 8: $CoLi(Mn_3Li)O_8$ (no acorde a la presente invención)

Las siguientes materias primas en la Tabla 8 se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4,5 micrómetros.

Tabla 8: Receta para $CoLi(Mn_3Li)O_8$:

9,02	Kg	carbonato de litio
9,15	Kg	óxido de cobalto
31,83	Kg	Óxido de manganeso

Tabla 9. Valores del color (CIELab D65 10°) de los ensayos de $CoLi(Mn_3Li)O_8$ de la Tabla 8 medidos en Plastisol como sistema de un solo pigmento:

	Sistema de un solo pigmento
L*	26,91
a*	0,66
b*	0,22

Ejemplo 9: $CoNa(Ti_3Li)O_8$ (no acorde a la presente invención)

Las materias primas en la Tabla 10 a continuación se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4,5 micrómetros.

Tabla 10 Receta para $CoNa(Ti_3Li)O_8$:

4,57	kg	carbonato de litio
9,26	kg	óxido de cobalto
29,62	kg	hidrato de titanio
6,55	kg	carbonato sódico

Tabla 11. Valores del color (CIELab D65 10°) del ensayo de $CoNa(Ti_3Li)O_8$ medidos en Plastisol como sistema de un solo pigmento:

	Sistema de un solo pigmento
L*	37,42
a*	-12
b*	6,54

Ejemplo 10: $ZnLi(Ti_3Na)O_8$ (no acorde a la presente invención)

Las siguientes materias primas en la Tabla 12 se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4,0 micrómetros.

Tabla 12 Receta para $ZnLi(Ti_3Na)O_8$:

8,99	kg	carbonato de litio
19,81	kg	óxido de cinc
58,31	kg	óxido de titanio
12,90	kg	carbonato sódico

Tabla 13. Los valores de color (CIELab D65 10°) del ensayo $ZnLi(Ti_3Na)O_8$ se midieron en Plastisol como tono de masa:

	Sistema de un solo pigmento
L*	38,25
a*	-1,68
b*	3,54

Ejemplo 11: $ZnNa(Mn_3Na)O_8$ (no acorde a la presente invención)

Las siguientes materias primas en la Tabla 14 se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4,2 micrómetros.

Tabla 14. Receta para $ZnNa(Mn_3Na)O_8$:

8,99	Kg	carbonato de litio
9,08	Kg	óxido de cinc
29,10	Kg	óxido de manganeso
11,82	Kg	carbonato sódico

Tabla 15. Los valores de color (CIELab D65 10°) del ensayo $ZnNa(Mn_3Na)O_8$ se midieron en Plastisol como sistema de un solo pigmento:

	Sistema de un solo pigmento
L*	28,55
a*	1,66
b*	2,02

Ejemplo 12: $CaLi(Sn_3Na)O_8$ (no acuerdo con la presente invención)

Las siguientes materias primas en la Tabla 16 se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4,6 micrómetros.

Tabla 16. Receta para $CaLi(Sn_3Na)O_8$:

2,88	kg	carbonato de litio
35,20	kg	Hidrato de estaño sol (27 % de SnO_2)
7,79	kg	carbonato de calcio
4,13	kg	carbonato sódico

Tabla 17. Los valores de color (CIELab D65 10°) del ensayo $CaLi(Sn_3Na)O_8$ se midieron en Plastisol como sistema de un solo pigmento:

	Sistema de un solo pigmento
L*	21,74
a*	-3,25
b*	1,36

Ejemplo 13: $CaNa(Mn_3Na)O_8$ (no acorde a la presente invención)

Las siguientes materias primas en la Tabla 18 se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4,3 micrómetros.

Tabla 18 Receta para $CaNa(Mn_3Na)O_8$:

21,44	kg	carbonato de calcio
55,86	kg	óxido de manganeso
22,70	kg	carbonato sódico

Tabla 19. Los valores de color (CIELab D65 10°) del ensayo $CaNa(Mn_3Na)O_8$ se midieron en Plastisol como sistema de un solo pigmento:

	Sistema de un solo pigmento
L*	26,98
a*	0,65
b*	0,52

Ejemplo 14: $MgLi(Ti_3Na)O_8$ (no acorde a la presente invención)

Las siguientes materias primas en la Tabla 20 se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4,3 micrómetros.

Tabla 20: Receta para $MgLi(Ti_3Na)O_8$:

8,66	kg	carbonato de litio
21,66	kg	carbonato hidróxido de magnesio
22,74	kg	carbonato sódico
56,17	kg	dióxido de titanio

Tabla 21. Los valores de color (CIELab D65 10°) del ensayo $MgLi(Ti_3Na)O_8$ se midieron en Plastisol como sistema de un solo pigmento:

	Sistema de un solo pigmento
L*	23,55
a*	-1,03
b*	-2,36

Ejemplo 15: $MgNa(Mn_3Li)O_8$ (no acorde a la presente invención)

Las siguientes materias primas en la Tabla 22 se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4,1 micrómetros.

Tabla 22. Receta para $MgNa(Mn_3Li)O_8$:

8,25	kg	carbonato de litio
21,66	kg	carbonato hidróxido de magnesio
11,84	kg	carbonato sódico
58,25	kg	dióxido de manganeso

Tabla 23. Los valores de color (CIELab D65 10°) del ensayo $MgNa(Mn_3Li)O_8$ se midieron en Plastisol como sistema de un solo pigmento:

	Sistema de un solo pigmento
L*	29,88
a*	4,88
b*	5,22

Ejemplo 16: $CuLi(Ti_3Li)O_8$ (no acorde a la presente invención)

Las siguientes materias primas en la Tabla 23 se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4,7 micrómetros.

Tabla 23. Receta para $CuLi(Ti_3Li)O_8$.

17,42	kg	carbonato de litio
53,50	kg	hidrato de titanio
26,07	kg	carbonato de hidróxido de cobre

Tabla 24. Los valores de color (CIELab D65 10°) del ensayo $CuLi(Ti_3Li)O_8$ se midieron en Plastisol como sistema de un solo pigmento:

	Sistema de un solo pigmento
L*	38,78
a*	4,08
b*	7,15

Ejemplo 17: $CuNa(Sn_3Li)O_8$ (no acorde a la presente invención)

Las siguientes materias primas en la Tabla 25 se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4,3 micrómetros.

Tabla 25. Receta para $CuNa(Sn_3Li)O_8$:

5,66	kg	carbonato de litio
8,12	kg	carbonato sódico
16,94	kg	carbonato de hidróxido de cobre
69,28	kg	hidrato de estaño sol (27 % de SnO_2)

Tabla 26. Los valores de color (CIELab D65 10°) del ensayo $CuNa(Sn_3Li)O_8$ se midieron en Plastisol como sistema de un solo pigmento:

	Sistema de un solo pigmento
L*	33,65
a*	0,28
b*	1,32

Ejemplo 18: $Li_2(Cr_2Sn_2)O_8$ (no acorde a la presente invención)

Las siguientes materias primas en la Tabla 27 se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4,9 micrómetros.

Tabla 27. Receta para $Li_2(Cr_2Sn_2)O_8$:

14,01	kg	carbonato de litio
28,82	kg	óxido de cromo
57,16	kg	hidrato de estaño sol (27 % de SnO_2)

Tabla 28. Los valores de color (CIELab D65 10°) del ensayo $Li_2(Cr_2Sn_2)O_8$ se midieron en Plastisol como sistema de un solo pigmento:

	Sistema de un solo pigmento
L*	51,12
a*	1,42
b*	19,86

Ejemplo 19: $Li_2(Mn_2Sn_2)O_8$ (no acorde a la presente invención)

Las siguientes materias primas en la Tabla 29 se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4,1 micrómetros.

Tabla 29. Receta para $Li_2(Mn_2Sn_2)O_8$:

13,45	kg	carbonato de litio
31,66	kg	óxido de manganeso
54,88	kg	hidrato de estaño sol (27 % de SnO_2)

Tabla 30. Los valores de color (CIELab D65 10°) del ensayo $Li_2(Mn_2Sn_2)O_8$ se midieron en Plastisol como sistema de un solo pigmento:

	Sistema de un solo pigmento
L*	33,40
a*	5,88
b*	7,64

Ejemplo 20: $Na_2(Fe_2Ti_2)O_8$ (no acorde a la presente invención)

Las siguientes materias primas en la Tabla 31 se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de una molienda en húmedo a d_{90} de 4,5 micrómetros.

Tabla 31. Receta para $Na_2(Fe_2Ti_2)O_8$:

24,91	kg	carbonato sódico
37,53	kg	oxido de hierro
37,54	kg	hidrato de titanio

Tabla 32. Los valores de color (CIELab D65 10°) del ensayo $Na_2(Fe_2Ti_2)O_8$ se midieron en Plastisol como sistema de un solo pigmento:

	Sistema de un solo pigmento
L*	45,00
a*	21,68
b*	25,88

Ejemplo 21: $Na_2(Al_2Ti_2)O_8$ (no acorde a la presente invención)

Las siguientes materias primas en la Tabla 33 se mezclan en seco, seguido de calcinación a 900 ºC durante 8 horas en las cubiertas abiertas, seguido de molienda en húmedo a d_{90} de 4,3 micrómetros.

Tabla 33 Receta para $Na_2(Al_2Ti_2)O_8$:

36,99	kg	hidróxido de aluminio
37,87	kg	carbonato sódico
25,13	kg	dióxido de titanio

Tabla 34. Los valores de color (CIELab D65 10°) del ensayo $Na_2(Al_2Ti_2)O_8$ se midieron en Plastisol como sistema de un solo pigmento:

	Sistema de un solo pigmento
L*	39,54
a*	3,65
b*	-1,36

La Figura 2 es un espectro UV-VIS-NIR de $Li_2Co(Ti_5Li_2Cr_2)O_{16}$ del Ejemplo 6 calcinado a 800 ºC durante 4 horas y a 1200 ºC durante 12 horas.

La reflectancia solar total (TSR) (sobre negro) del compuesto calcinado a 800 ºC durante 4 h es 32, mientras que la del compuesto calcinado a 1200 ºC durante 12 h es 37. La TSR se mide de acuerdo con ASTM E903, que se calcula basándose en la irradiancia espectral de referencia estándar ASTM G173,

La Figura 3 es el espectro UV-VIS-NIR de $CoNa(Ti_3Li)O_8$ del Ejemplo 9.

La TSR medida (sobre negro) del compuesto es 25. La TSR se mide de acuerdo con ASTM E903, que se calcula basándose en la irradiancia espectral de referencia estándar ASTM G173.

Las composiciones de pigmento en cuestión pueden exhibir propiedades de reflectancia solar mejoradas de manera que las composiciones de pigmento reflejen una proporción relativamente alta de luz que tiene una longitud de onda entre 780 y 2500 nm (es decir, el espectro infrarrojo), mientras que refleja una proporción relativamente baja de luz que tiene una longitud de onda entre 380 y 780 nm (es decir, el espectro visible), que muestra colores de tonos claros o de tonos oscuros. Estas características de reflexión únicas permiten que las composiciones de pigmento preferidas reflejen selectivamente la radiación infrarroja (IR) mientras que no reflejan significativamente la luz dentro del espectro visible.

Por tanto, los pigmentos de la invención presentan una reflectancia significativa en el rango del infrarrojo cercano y relativamente baja (por debajo del 25 %) en el rango visible. Naturalmente, como pigmento verde, el pigmento verde de la invención presenta un pico de reflectancia en el intervalo de 500-550 nm.

Por lo tanto, las composiciones de pigmentario mantienen su aspecto y color deseados, por ejemplo, verde, mientras que también refleja cantidades significativas de radiación IR.

Las anteriores y otras características de la invención se describen a continuación con más detalle y se señalan particularmente en las reivindicaciones, la siguiente descripción expone con detalle ciertas realizaciones ilustrativas de la invención, siendo estas indicativas, sin embargo, de algunas de las diversas formas en que se pueden emplear los principios de la invención.

En lo sucesivo, la invención se puede resumir como sigue:

1. Un pigmento verde sin níquel que comprende una solución sólida de primer y segundo óxidos metálicos mixtos,

   a. el primer óxido metálico mixto que comprende

      i. al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio,

      ii. al menos un elemento B seleccionado del grupo que consiste en cobalto, cinc, calcio, magnesio y cobre,

      iii. al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y

   b. el segundo óxido metálico mixto que comprende

      i. al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio,

      ii. al menos un elemento C seleccionado del grupo que consiste en cromo, boro, hierro, manganeso y aluminio y,

      iii. al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y

   c. sin níquel.

2. El pigmento verde sin níquel del punto 1, en el que el primer óxido metálico mixto es una espinela [124] y en el que el segundo óxido metálico mixto es una espinela [134].

3. El pigmento verde sin níquel del punto 1, en el que el primer óxido metálico mixto tiene la fórmula $BA(D_3A)O_8$.

4. El pigmento verde sin níquel del punto 1, en el que el segundo óxido metálico mixto tiene la fórmula $A_2(C_2D_2)O_8$.

5. Una pintura o recubrimiento que incluya el pigmento verde sin níquel del punto 1.

6. El pigmento verde sin níquel del punto 1 que tiene una reflexión de al menos el 50 % en un intervalo de longitud de onda de 800-1100 nm.

7. El pigmento verde sin níquel del punto 1, que tiene Ni lixiviable de menos de 1 ppm según DIN EN71/3: 2013.

8. Un procedimiento para fabricar un pigmento verde sin níquel que comprende una solución sólida de primer y segundo óxidos metálicos mixtos, comprendiendo el procedimiento,

a. mezclar partículas de

i. un primer óxido metálico mixto que comprende

1. al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio,

2. al menos un elemento B seleccionado del grupo que consiste en cobalto, cinc, calcio, magnesio y cobre,

3. al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio,

4. sin níquel
con

ii. un segundo óxido de metal mixto que comprende

1. al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio,

2. Al menos un elemento C seleccionado del grupo que consiste en cromo, boro, hierro, manganeso y aluminio, y

3. al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio,

4. sin níquel,

para formar una mezcla, y

b. calentar la mezcla a una temperatura de 800-1700 ºC durante un tiempo de 1 a 1000 minutos para formar al menos una de las partículas y aglomerados de un pigmento verde.

9. El método del punto 8, que comprende además enfriar el pigmento verde a temperatura ambiente a una velocidad de 1-50 ºC por minuto.

10. El método del punto 8, que comprende además reducir el tamaño de las partículas o aglomerados de pigmento a un tamaño D_{50} de 1-10 micrómetros.

11. El método del punto 8, en el que el primer óxido metálico mixto es una espinela [124] y en el que el segundo óxido metálico mixto es una espinela [134].

12. El método del punto 8, en el que el primer óxido metálico mixto tiene la fórmula $BA(D_3A)O_8$.

13. El método del punto 8, en el que el segundo óxido metálico mixto tiene la fórmula $A_2(C_2D_2)O_8$.

14. Un procedimiento de impartir un color verde a un sustrato, que comprende,

a. aplicar a un sustrato y

b. quemar

un pigmento verde sin níquel que comprende una solución sólida de primer y segundo óxidos metálicos mixtos,

i. el primer óxido metálico mixto que comprende

1. al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio,

2. al menos un elemento B seleccionado del grupo que consiste en cobalto, cinc, calcio, magnesio y cobre,

3. al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y

4. sin níquel,

ii. el segundo óxido metálico mixto que comprende
1. al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio,

2. Al menos un elemento C seleccionado del grupo que consiste en cromo, boro, hierro, manganeso y aluminio y,

3. al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y

4. sin níquel,

15. El método del punto 14, en el que el primer óxido metálico mixto es una espinela [124] y en el que el segundo óxido metálico mixto es una espinela [134],

16. El método del punto 14, en el que el primer óxido metálico mixto tiene la fórmula $BA(D_3A)O_8$.

17. El método del punto 14, en el que el segundo óxido metálico mixto tiene la fórmula $A_2(C_2D_2)O_8$.

18. Un procedimiento para impartir un color verde a una composición plástica, que comprende, mezclar en fusión

a. una composición plástica, con

b. un pigmento verde sin níquel que comprende una solución sólida del primer y segundo óxidos metálicos mixtos,

i. el primer óxido metálico mixto que comprende

1. al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio,

2. al menos un elemento B seleccionado del grupo que consiste en cobalto, cinc, calcio, magnesio y cobre,

3. al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y

4. sin níquel,

ii. el segundo óxido metálico mixto que comprende

1. al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio,

2. Al menos un elemento C seleccionado del grupo que consiste en cromo, boro, hierro, manganeso y aluminio,

3. al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y

4. sin níquel,

19. El método del punto 18, en el que el primer óxido metálico mixto es una espinela [124] y en el que el segundo óxido metálico mixto es una espinela [134].

20. El método del punto 18, en el que el primer óxido metálico mixto tiene la fórmula $BA(D_3A)O_8$.

21. El método del punto 18, en el que el segundo óxido metálico mixto tiene la fórmula $A_2(C_2D_2)O_8$.

22. El pigmento verde sin níquel del punto 1, en el que el pigmento incluye un primer óxido metálico mixto seleccionado del grupo que consiste en $CoLi(Ti_3Li)O_8$, $CoLi(Ti_3Na)O_8$, $CoLi(Mn_3Li)O_8$, $CoLi(Ti_3Li)O_8$, $CoLi(Ge_3Li)O_8$, $CoLi(Mn_3Na)O_8$, $CoLi(Ti_3Na)O_8$, $CoLi(Ge_3Na)O_8$, $CoLi(Sn_3Li)O_8$, $CoLi(Sn_3Na)O_8$, $CoNa(Ti_3Li)O_8$, $CoNa(Ti_3Na)O_8$, $CoNa(Mn_3Li)O_8$, $CoNa(Ti_3Li)O_8$, $CoNa(Ge_3Li)O_8$, $CoNa(Mn_3Na)O_8$, $CoNa(Ti_3Na)O_8$, $CoNa(Ge_3Na)O_8$, $CoNa(Sn_3Li)O_8$, $CoNa(Sn_3Na)O_8$, $ZnLi(Ti_3Li)O_8$, $ZnLi(Ti_3Na)O_8$, $ZnLi(Mn_3Li)O_8$, $ZnLi(Ti_3Li)O_8$, $ZnLi(Ge_3Li)O_8$, $ZnLi(Mn_3Na)O_8$, $ZnLi(Ti_3Na)O_8$, $ZnLi(Ge_3Na)O_8$, $ZnLi(Sn_3Li)O_8$, $ZnLi(Sn_3Na)O_8$, $ZnNa(Ti_3Li)O_8$, $ZnNa(Ti_3Na)O_8$, $ZnNa(Mn_3Li)O_8$, $ZnNa(Ti_3Li)O_8$, $ZnNa(Ge_3Li)O_8$, $ZnNa(Mn_3Na)O_8$, $ZnNa(Ti_3Na)O_8$, $ZnNa(Ge_3Na)O_8$, $ZnNa(Sn_3Li)O_8$, $ZnNa(Sn_3Na)O_8$, $CaLi(Ti_3Li)O_8$, $CaLi(Ti_3Na)O_8$, $CaLi(Mn_3Li)O_8$, $CaLi(Ti_3Li)O_8$, $CaLi(Ge_3Li)O_8$, $CaLi(Mn_3Na)O_8$, $CaLi(Ti_3Na)O_8$, $CaLi(Ge_3Na)O_8$, $CaLi(Sn_3Li)O_8$, $CaLi(Sn_3Na)O_8$, $CaNa(Ti_3Li)O_8$, $CaNa(Ti_3Na)O_8$, $CaNa(Mn_3Li)O_8$, $CaNa(Ti_3Li)O_8$, $CaNa(Ge_3Li)O_8$, $CaNa(Mn_3Na)O_8$, $CaNa(Ti_3Na)O_8$, $CaNa(Ge_3Na)O_8$, $CaNa(Sn_3Li)O_8$, $CaNa(Sn_3Na)O_8$, $MgLi(Ti_3Li)O_8$, $MgLi(Ti_3Na)O_8$, $MgLi(Mn_3Li)O_8$, $MgLi(Ti_3Li)O_8$, $MgLi(Ge_3Li)O_8$, $MgLi(Mn_3Na)O_8$, $MgLi(Ti_3Na)O_8$, $MgLi(Ge_3Na)O_8$, $MgLi(Sn_3Li)O_8$, $MgLi(Sn_3Na)O_8$, $MgNa(Ti_3Li)O_8$,

$MgNa(Ti_3Na)O_8$, $MgNa(Mn_3Li)O_8$, $MgNa(Ti_3Li)O_8$, $MgNa(Ge_3Li)O_8$, $MgNa(Mn_3Na)O_8$, $MgNa(Ti_3Na)O_8$, $MgNa(Ge_3Na)O_8$, $MgNa(Sn_3Li)O_8$, $MgNa(Sn_3Na)O_8$, $CuLi(Ti_3Li)O_8$, $CuLi(Ti_3Na)O_8$, $CuLi(Mn_3Li)O_8$, $CuLi(Ti_3Li)O_8$, $CuLi(Ge_3Li)O_8$, $CuLi(Mn_3Na)O_8$, $CuLi(Ti_3Na)O_8$, $CuLi(Ge_3Na)O_8$, $CuLi(Sn_3Li)O_8$, $CuLi(Sn_3Na)O_8$, $CuNa(Ti_3Li)O_8$, $CuNa(Ti_3Na)O_8$, $CuNa(Mn_3Li)O_8$, $CuNa(Ti_3Li)O_8$, $CuNa(Ge_3Li)O_8$, $CuNa(Mn_3Na)O_8$, $CuNa(Ti_3Na)O_8$, $CuNa(Ge_3Na)O_8$, $CuNa(Sn_3Li)O_8$, $CuNa(Sn_3Na)O_8$ y combinaciones de los mismos.

23. El pigmento verde sin níquel de los puntos 1 o 22, en el que el pigmento puede incluir un primer óxido metálico mixto seleccionado del grupo que consiste en $Li_2(Cr_2Ti_2)O_8$, $Li_2(Cr_2Mn_2)O_8$, $Li_2(Cr_2Sn_2)O_8$, $Li_2(Cr_2Ge_2)O_8$, $Li_2(B_2Ti_2)O_8$, $Li_2(B_2Mn_2)O_8$, $Li_2(B_2Sn_2)O_8$, $Li_2(B_2Ge_2)O_8$, $Li_2(Fe_2Ti_2)O_8$, $Li_2(Fe_2Mn_2)O_8$, $Li_2(Fe_2Sn_2)O_8$, $Li_2(Fe_2Ge_2)O_8$, $Li_2(Mn_2Ti_2)O_8$, $Li_2(Mn_2Sn_2)O_8$, $Li_2(Mn_2Ge_2)O_8$, $Li_2(Al_2Ti_2)O_8$, $Li_2(Al_2Mn_2)O_8$, $Li_2(Al_2Sn_2)O_8$, $Li_2(Al_2Ge_2)O_8$, $Na_2(Cr_2Ti_2)O_8$, $Na_2(Cr_2Mn_2)O_8$, $Na_2(Cr_2Ge_2)O_8$, $Na_2(Cr_2Sn_2)O_8$, $Na_2(B_2Ti_2)O_8$, $Na_2(B_2Mn_2)O_8$, $Na_2(B_2Ge_2)O_8$, $Na_2(B_2Sn_2)O_8$, $Na_2(Fe_2Ti_2)O_8$, $Na_2(Fe_2Mn_2)O_8$, $Na_2(Fe_2Ge_2)O_8$, $Na_2(Sn_2Mn_2)O_8$, $Na_2(Mn_2Ti_2)O_8$, $Na_2(Mn_2Ge_2)O_8$, $Na_2(Al_2Ti_2)O_8$, $Na_2(Al_2Mn_2)O_8$, $Na_2(Al_2Sn_2)O_8$ y $Na_2(Al_2Ge_2)O_8$ y combinaciones de los mismos.

REIVINDICACIONES

1. Un pigmento verde sin níquel que comprende una solución sólida de primer y segundo óxidos metálicos mixtos,

a. comprendiendo el primer óxido metálico mixto

i. al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio,
ii. al menos un elemento B seleccionado del grupo que consiste en cobalto, cinc, calcio, magnesio y cobre,
iii. al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y

b. comprendiendo el segundo óxido metálico mixto

i. al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio,
ii. al menos un elemento C seleccionado del grupo que consiste en cromo, boro, hierro, manganeso y aluminio y,
iii. al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y

c. sin níquel.

2. El pigmento verde sin níquel de la reivindicación 1, en el que el primer óxido metálico mixto es una espinela [124] y en el que el segundo óxido metálico mixto es una espinela [134].

3. El pigmento verde sin níquel de la reivindicación 1, en el que el primer óxido metálico mixto tiene la fórmula $BA(D_3A)O_8$.

4. El pigmento verde sin níquel de la reivindicación 1, en el que el segundo óxido metálico mixto tiene la fórmula $A_2(C_2D_2)O_8$.

5. Una pintura o un recubrimiento que incluyen el pigmento verde sin níquel de la reivindicación 1.

6. Un procedimiento para fabricar un pigmento verde sin níquel que comprende una solución sólida de primer y segundo óxidos metálicos mixtos, comprendiendo el procedimiento,

a. mezclar partículas de

i. un primer óxido metálico mixto que comprende

1. al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio,
2. al menos un elemento B seleccionado del grupo que consiste en cobalto, cinc, calcio, magnesio y cobre,
3. al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio,
4. sin níquel

con

ii. un segundo óxido de metal mixto que comprende

1. al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio,
2. Al menos un elemento C seleccionado del grupo que consiste en cromo, boro, hierro, manganeso y aluminio, y
3. al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio,
4. sin níquel,

para formar una mezcla, y

b. calentar la mezcla a una temperatura de 800-1700 ºC durante un tiempo de 1 a 1000 minutos para formar al menos una de las partículas y los aglomerados de un pigmento verde.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, que comprende además enfriar el pigmento verde a temperatura ambiente a una velocidad de 1-50 ºC por minuto.

8. El procedimiento de la reivindicación 6, que comprende además reducir el tamaño de las partículas o los aglomerados de pigmento a un tamaño d_{50} de 1-10 micrómetros.

9. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el primer óxido metálico mixto es una espinela [124] y en el que el segundo óxido metálico mixto es una espinela [134].

10. Un procedimiento de impartir un color verde a un sustrato, que comprende,

a. aplicar a un sustrato y
b. quemar

un pigmento verde sin níquel que comprende una solución sólida de primer y segundo óxidos metálicos mixtos,

i. comprendiendo el primer óxido metálico mixto

1. al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio,
2. al menos un elemento B seleccionado del grupo que consiste en cobalto, cinc, calcio, magnesio y cobre,
3. al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y
4. sin níquel,

ii. comprendiendo el segundo óxido metálico mixto

1. al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio,
2. al menos un elemento C seleccionado del grupo que consiste en cromo, boro, hierro, manganeso y aluminio y,
3. al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y
4. sin níquel.

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el primer óxido metálico mixto es una espinela [124] y en el que el segundo óxido metálico mixto es una espinela [134].

12. Un procedimiento para impartir un color verde a una composición plástica, que comprende mezclar en fusión

a. una composición plástica, con
b. un pigmento verde sin níquel que comprende una solución sólida del primer y segundo óxidos metálicos mixtos,

i. comprendiendo el primer óxido metálico mixto

1. al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio,
2. al menos un elemento B seleccionado del grupo que consiste en cobalto, cinc, calcio, magnesio y cobre,
3. al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y
4. sin níquel,

ii. comprendiendo el segundo óxido metálico mixto

1. al menos un elemento A seleccionado del grupo que consiste en litio y sodio,
2. Al menos un elemento C seleccionado del grupo que consiste en cromo, boro, hierro, manganeso y aluminio,
3. al menos un elemento D seleccionado del grupo que consiste en titanio, manganeso, estaño y germanio, y
4. sin níquel.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el primer óxido metálico mixto es una espinela [124] y en el que el segundo óxido metálico mixto es una espinela [134].

14. El pigmento verde sin níquel de la reivindicación 1, en el que el pigmento incluye un primer óxido metálico mixto seleccionado del grupo que consiste en $CoLi(Ti_3Li)O_8$, $CoLi(Ti_3Na)O_8$, $CoLi(Mn_3Li)O_8$, $CoLi(Ti_3Li)O_8$, $CoLi(Ge_3Li)O_8$, $CoLi(Mn_3Na)O_8$, $CoLi(Ti_3Na)O_8$, $CoLi(Ge_3Na)O_8$, $CoLi(Sn_3Li)O_8$, $CoLi(Sn_3Na)O_8$, $CoNa(Ti_3Li)O_8$, $CoNa(Ti_3Na)O_8$, $CoNa(Mn_3Li)O_8$, $CoNa(Ti_3Li)O_8$, $CoNa(Ge_3Li)O_8$, $CoNa(Mn_3Na)O_8$, $CoNa(Ti_3Na)O_8$, $CoNa(Ge_3Na)O_8$, $CoNa(Sn_3Li)O_8$, $CoNa(Sn_3Na)O_8$, $ZnLi(Ti_3Li)O_8$, $ZnLi(Ti_3Na)O_8$, $ZnLi(Mn_3Li)O_8$, $ZnLi(Ti_3Li)O_8$, $ZnLi(Ge_3Li)O_8$, $ZnLi(Mn_3Na)O_8$, $ZnLi(Ti_3Na)O_8$, $ZnLi(Ge_3Na)O_8$, $ZnLi(Sn_3Li)O_8$, $ZnLi(Sn_3Na)O_8$, $ZnNa(Ti_3Li)O_8$, $ZnNa(Ti_3Na)O_8$, $ZnNa(Mn_3Li)O_8$, $ZnNa(Ti_3Li)O_8$, $ZnNa(Ge_3Li)O_8$, $ZnNa(Mn_3Na)O_8$, $ZnNa(Ti_3Na)O_8$, $ZnNa(Ge_3Na)O_8$, $ZnNa(Sn_3Li)O_8$, $ZnNa(Sn_3Na)O_8$, $CaLi(Ti_3Li)O_8$, $CaLi(Ti_3Na)O_8$, $CaLi(Mn_3Li)O_8$, $CaLi(Ti_3Li)O_8$, $CaLi(Ge_3Li)O_8$, $CaLi(Mn_3Na)O_8$, $CaLi(Ti_3Na)O_8$, $CaLi(Ge_3Na)O_8$, $CaLi(Sn_3Li)O_8$, $CaLi(Sn_3Na)O_8$, $CaNa(Ti_3Li)O_8$, $CaNa(Ti_3Na)O_8$, $CaNa(Mn_3Li)O_8$, $CaNa(Ti_3Li)O_8$, $CaNa(Ge_3Li)O_8$, $CaNa(Mn_3Na)O_8$, $CaNa(Ti_3Na)O_8$, $CaNa(Ge_3Na)O_8$, $CaNa(Sn_3Li)O_8$, $CaNa(Sn_3Na)O_8$, $MgLi(Ti_3Li)O_8$, $MgLi(Ti_3Na)O_8$, $MgLi(Mn_3Li)O_8$, $MgLi(Ti_3Li)O_8$, $MgLi(Ge_3Li)O_8$, $MgLi(Mn_3Na)O_8$, $MgLi(Ti_3Na)O_8$, $MgLi(Ge_3Na)O_8$, $MgLi(Sn_3Li)O_8$, $MgLi(Sn_3Na)O_8$, $MgNa(Ti_3Li)O_8$, $MgNa(Ti_3Na)O_8$, $MgNa(Mn_3Li)O_8$, $MgNa(Ti_3Li)O_8$, $MgNa(Ge_3Li)O_8$, $MgNa(Mn_3Na)O_8$, $MgNa(Ti_3Na)O_8$, $MgNa(Ge_3Na)O_8$, $MgNa(Sn_3Li)O_8$, $MgNa(Sn_3Na)O_8$, $CuLi(Ti_3Li)O_8$, $CuLi(Ti_3Na)O_8$, $CuLi(Mn_3Li)O_8$, $CuLi(Ti_3Li)O_8$, $CuLi(Ge_3Li)O_8$, $CuLi(Mn_3Na)O_8$, $CuLi(Ti_3Na)O_8$, $CuLi(Ge_3Na)O_8$, $CuLi(Sn_3Li)O_8$, $CuLi(Sn_3Na)O_8$, $CuNa(Ti_3Li)O_8$, $CuNa(Ti_3Na)O_8$, $CuNa(Mn_3Li)O_8$, $CuNa(Ti_3Li)O_8$, $CuNa(Ge_3Li)O_8$, $CuNa(Mn_3Na)O_8$, $CuNa(Ti_3Na)O_8$, $CuNa(Ge_3Na)O_8$, $CuNa(Sn_3Li)O_8$, $CuNa(Sn_3Na)O_8$ y combinaciones de los mismos.

15. El pigmento verde sin níquel de la reivindicación 1, en el que el pigmento incluye un primer óxido metálico mixto seleccionado del grupo que consiste en $Li_2(Cr_2Ti_2)O_8$, $Li_2(Cr_2Mn_2)O_8$, $Li_2(Cr_2Sn_2)O_8$, $Li_2(Cr_2Ge_2)O_8$, $Li_2(B_2Ti_2)O_8$, $Li_2(B_2Mn_2)O_8$, $Li_2(B_2Sn_2)O_8$, $Li_2(B_2Ge_2)O_8$, $Li_2(Fe_2Ti_2)O_8$, $Li_2(Fe_2Mn_2)O_8$, $Li_2(Fe_2Sn_2)O_8$, $Li_2(Fe_2Ge_2)O_8$, $Li_2(Mn_2Ti_2)O_8$, $Li_2(Mn_2Sn_2)O_8$, $Li_2(Mn_2Ge_2)O_8$, $Li_2(Al_2Ti_2)O_8$, $Li_2(Al_2Mn_2)O_8$, $Li_2(Al_2Sn_2)O_8$, $Li_2(Al_2Ge_2)O_8$, $Na_2(Cr_2Ti_2)O_8$, $Na_2(Cr_2Mn_2)O_8$, $Na_2(Cr_2Ge_2)O_8$, $Na_2(Cr_2Sn_2)O_8$, $Na_2(B_2Ti_2)O_8$, $Na_2(B_2Mn_2)O_8$, $Na_2(B_2Ge_2)O_8$, $Na_2(B_2Sn_2)O_8$, $Na_2(Fe_2Ti_2)O_8$, $Na_2(Fe_2Mn_2)O_8$, $Na_2(Fe_2Ge_2)O_8$, $Na_2(Sn_2Mn_2)O_8$, $Na_2(Mn_2Ti_2)O_8$, $Na_2(Mn_2Ge_2)O_8$, $Na_2(Al_2Ti_2)O_8$, $Na_2(Al_2Mn_2)O_8$, $Na_2(Al_2Sn_2)O_8$ y $Na_2(Al_2Ge_2)O_8$ y combinaciones de los mismos.

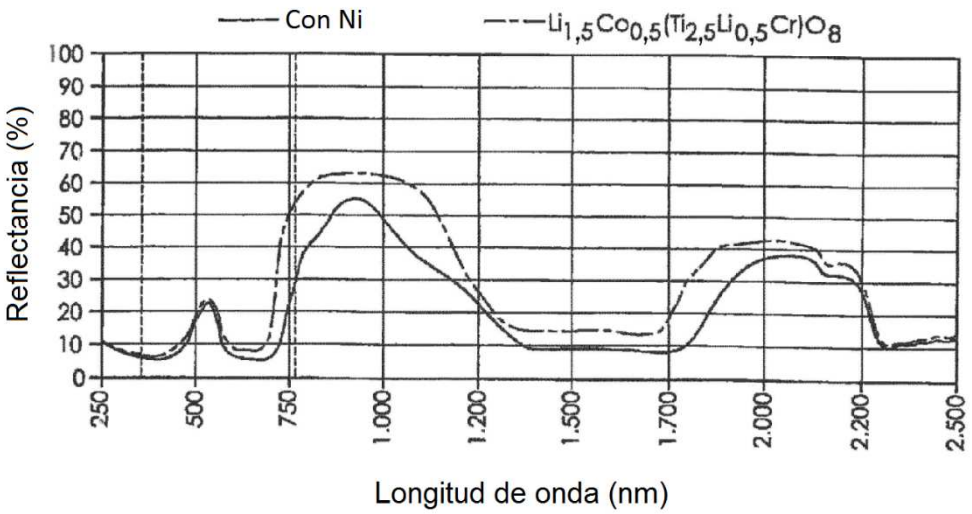
Con Ni
$Li_{1,5}Co_{0,5}(Ti_{2,5}Li_{0,5}Cr)O_8$
Reflectancia (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
250
500
750
1.000
1.200
1.500
1.700
2.000
2.200
2.500
Longitud de onda (nm)

FIG. 1

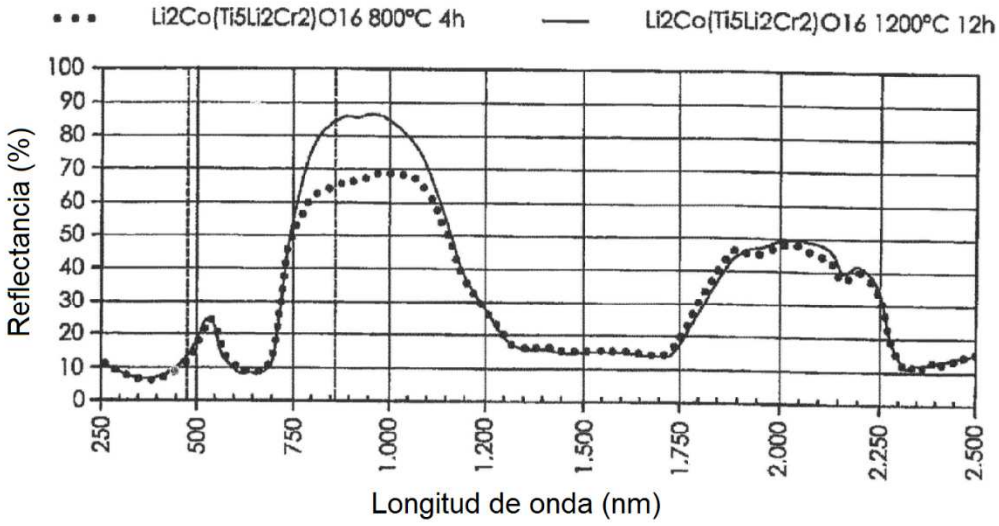
Li2Co(Ti5Li2Cr2)O16 800°C 4h
Li2Co(Ti5Li2Cr2)O16 1200°C 12h
Reflectancia (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
250
500
750
1.000
1.200
1.500
1.750
2.000
2.250
2.500
Longitud de onda (nm)

FIG. 2

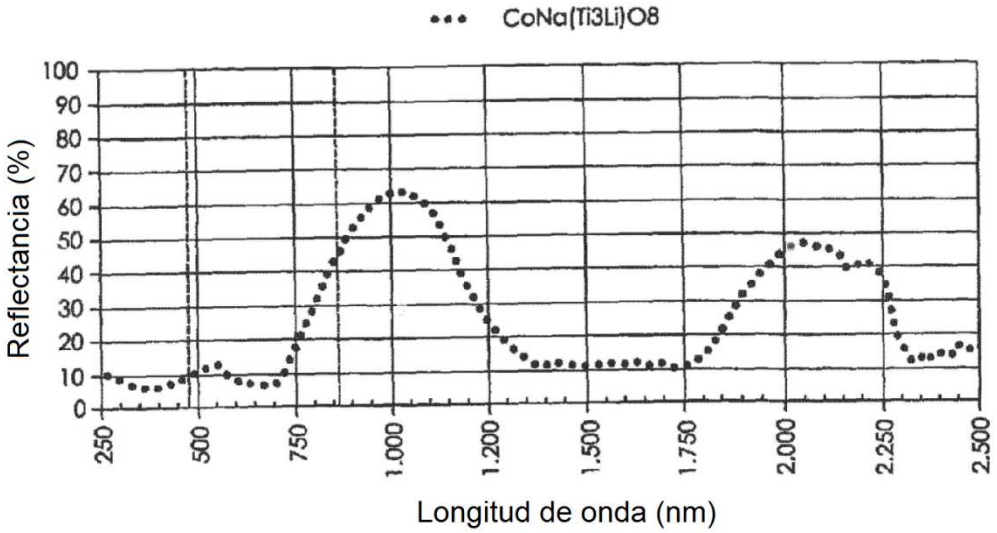
CoNa(Ti3Li)O8
Reflectancia (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
250
500
750
1.000
1.200
1.500
1.750
2.000
2.250
2.500
Longitud de onda (nm)

FIG. 3