

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 111**

51 Int. Cl.:

C01G 33/00 (2006.01)
C01G 41/00 (2006.01)
C01G 45/00 (2006.01)
C01G 45/12 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2014 PCT/US2014/026066**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14160218**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2014 E 14721616 (2)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2969959**

54 Título: **Pigmentos de pirocloro sustituido simultáneamente**

30 Prioridad:

14.03.2013 US 201361782987 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOOCOCK, SIMON;
SMITH, ANDREW, E. y
TROJAN, MIROSLAV**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

Observaciones:

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

ES 2 733 111 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Pigmentos de pirocloro sustituido simultáneamente

5 ANTECEDENTES

[0001] Hasta hace poco, los compuestos de pirocloro se han investigado poco en cuanto a su uso como pigmentos. El pirocloro de antimonio de plomo (pigmento amarillo 41 de C. I.) se utilizó durante varios años como pigmento con un fuerte color amarillo en cuerpos de cerámica, algunos revestimientos, esmaltes de vidrio e incluso colores artísticos. El uso del pirocloro de antimonio de plomo disminuyó por dos motivos: en primer lugar, el pigmento contiene plomo, lo que impide su uso en muchos artículos decorativos; en segundo lugar, surgieron otras alternativas técnicamente superiores para muchas aplicaciones.

[0002] Las mezclas específicas de óxidos de tierra raros y óxidos de vanadio, a menudo modificados mediante la sustitución de compuestos alcalinotérreos, pueden ser potenciales colorantes cerámicos. La Patente de EE. UU. nº 6,582,814 describe ejemplos de titanatos de tierra rara que pertenecen claramente a la categoría de los pirocloros, aunque ninguno tiene un cromatismo alto y, por lo tanto, su valor comercial es limitado.

[0003] N. Pailhé et al., 'Materials Research Bulletin', Volumen 44, Unidad 8, agosto de 2009, págs. 1771-1777, desvela pigmentos amarillos de $Y_2Ti_2O_7$ codopados con (Ca^{2+}, V^{5+}) y preparados mediante rutas sólidas.

[0004] Stefanov et al., 'Journal of the American Ceramic Society', Volumen 85, Unidad 5, mayo de 2002, págs. 1197-1202, desvela pigmentos cerámicos de tono rojizo basados en soluciones sólidas de pirocloro $Y_2Sn_{2-x}Cr_xO_{7-\delta}$ ($x=0-1$, $0 < \delta=0-1/2x$) que se han desarrollado utilizando una síntesis de reacción de estado sólido convencional.

25

BREVE RESUMEN

[0005] La presente divulgación está relacionada con un compuesto, o un pigmento que comprende un compuesto, en el que hay una sustitución simultánea de uno o más elementos en los sitios A y B de una red de pirocloro. La invención queda definida y delimitada en las reivindicaciones.

30

[0006] Un pigmento comprende un compuesto con la fórmula $A_yA'_yB_xB'_xZ_p$; de manera que:

35 $1,5 \leq y + y' \leq 2,5$; $0,5 \leq y \leq 2$; $0,5 \leq y' \leq 2$; $y > y'$; $e y' > 0$;
 $1,5 \leq x + x' \leq 2,5$; $0,5 \leq x \leq 2$; $0,5 \leq x' \leq 2$; $x > x'$; $y x' > 0$;
 $5 \leq p \leq 9$;

A y A' son elementos que tienen una valencia de 1, 2 o 3, que se seleccionan de los elementos de los grupos 1, 2, 12, 13, 14, 15 y la primera fila de los metales de transición, excluyendo H, Pb, Cd, Hg, N, As y Tl; A se selecciona de entre Sn, Zn, boro, y Al; $A \neq A'$;

40 B y B' son elementos que tienen una valencia de 3, 4, 5 o 6, que se seleccionan de entre Sb, Nb, Ta, P, Sn, Ti, Zr, Hf, W, Mo y mezclas de estos; $B \neq B'$;

Z es O o una mezcla de O y S. El compuesto tiene una estructura de pirocloro.

45 [0007] Un compuesto con la fórmula $A_yA'_yB_xB'_xZ_p$; de manera que:

$0,5 \leq y + y' \leq 2$, $y > y'$, $e y' > 0$;
 $0,5 \leq x + x' \leq 2$, $x > x'$, $y x' > 0$;
 $5 \leq p \leq 9$;

50 A y A' son elementos que tienen una valencia de 1, 2 o 3, que se seleccionan de los elementos de los grupos 1, 2, 12, 13, 14, 15 y la primera fila de los metales de transición, excluyendo H; A se selecciona de entre Sn, Zn, boro y Al; $A \neq A'$;

B y B' son elementos que tienen una valencia de 3, 4, 5 o 6, que se seleccionan de entre Sb, Nb, Ta, P, Sn, Ti, Zr, Hf, W, Mo y mezclas de estos; $B \neq B'$;

de manera que A comprende al menos uno de entre Al o boro, o B comprende P;

55 Z es O o una mezcla de O y S. El compuesto tiene una estructura de pirocloro.

[0008] Estos y otros objetivos y ventajas resultarán evidentes gracias a las ilustraciones adjuntas y su descripción.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

60

[0009] Las ilustraciones adjuntas, que se incorporan en la presente especificación y forman parte de ella, ilustran diversas realizaciones y, junto con la descripción general ofrecida previamente y la descripción detallada de las realizaciones que se ofrece más adelante, sirven para explicar los principios de la presente divulgación.

65 [0010] La Figura 1 (Figure 1) muestra una celda unitaria de una red de fluorita (izquierda) y una red de pirocloro (derecha). Las esferas pequeñas e intermedias representan cationes con una valencia más alta y más baja,

respectivamente. Las esferas grandes representan el anión, normalmente O^{2-} . La flecha indica el sitio de anión vacante.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0011] El término 'pirocloro' hace referencia a un tipo o clase de materiales con la fórmula general $A_2B_2X_7$ que es isoestructural con el mineral pirocloro $(NaCa)(NbTa)O_6F/(OH)$. La estructura de pirocloro ideal es una red cúbica $Fd-3m$ en la que, normalmente, A es un catión grande de valencia baja ($M^{1+,2+,3+}$), y B es un catión pequeño de valencia alta ($M^{3+,4+,5+,6+}$). El oxígeno es un anión habitual. La fórmula se escribe a menudo como $A_2B_2O_6O'$, ya que la estructura de pirocloro se puede separar en una estructura de B_2O_6 con una subred interpenetrante de A_2O' .

[0012] La estructura se parece mucho a la estructura de la fluorita, CaF_2 , como si fuera una versión defectuosa y extendida. La Figura 1 muestra la estructura de fluorita en la parte izquierda y la estructura de pirocloro en la parte derecha. En comparación, el pirocloro tiene 2 sitios de cationes vacantes y un 1/8 de sitios de aniones vacante. Las esferas pequeñas e intermedias representan cationes con una valencia más alta y más baja, respectivamente. Las esferas grandes representan el anión, normalmente O^{2-} . La flecha indica el sitio de anión vacante.

[0013] La estructura de B_2O_6 se compone de octaedros de BO_6 que comparten esquinas, mientras que la subred de A_2O' puede describirse como una red escalenoédrica de AO_8 . La flexibilidad de la red de pirocloro permite la síntesis de un gran número de materiales que contienen una gran variedad de elementos con un gran rango o intervalo de estados de oxidación. Además, la red también permite que haya defectos, de manera que a menudo el resultado es la fórmula AB_2O_6 , en la que la mitad de los sitios de cationes A están vacantes, y todos los sitios de aniones O' están vacantes. Estos defectos y las redes entrelazadas aumentan las posibles ocupaciones potenciales de múltiples sitios y hacen que la categoría general de pirocloros, con y sin defectos, sea útil como potenciales pigmentos.

Métodos de síntesis

[0014] Los compuestos pueden sintetizarse calentando una mezcla íntima -y mezclada de forma intensiva- de óxidos metálicos, carbonatos, sales y calcogenuros a temperaturas elevadas de entre $500^\circ C$ y $1300^\circ C$, y a veces a varias atmósferas, como atmósferas de aire o inertes. Las temperaturas elevadas se utilizan para obtener unas tasas más rápidas de reacciones, que, en el caso de los materiales policristalinos, están limitadas por la difusión de iones.

[0015] De manera alternativa, los compuestos pueden prepararse mediante métodos de química húmeda como la precipitación y el intercambio de iones. En las reacciones de precipitación, las soluciones acuosas de haluros metálicos o nitratos se mezclan con soluciones acuosas de ácidos de metales alcalinos para formar un material sólido de tipo piroclórico. La precipitación se controla mediante los precursores metálicos, el pH, las concentraciones de las soluciones y la temperatura seleccionados. Este material puede someterse o no a pasos adicionales de calcinación a $200^\circ C - 1100^\circ C$.

[0016] Las reacciones de intercambio de iones utilizan materiales de tipo piroclórico hídricos o precalcificados. El material sólido de tipo piroclórico se sumerge en un haluro metálico ácido, o una solución de sulfato metálico, y se calienta a bajas temperaturas mientras se mezcla continuamente. La tasa o ritmo de la reacción de intercambio, aproximadamente de entre 1 hora y 1 día, se controla mediante los precursores metálicos, el pH, las concentraciones de las soluciones y la temperatura. Después, el material sólido se lava repetidamente, se seca y, en algunos casos, se calcina a temperaturas de entre $200^\circ C$ y $1100^\circ C$.

Rango de estabilidad previsto para los pirocloros

[0017] Basándose en los radios atómicos y el número de coordinación, se han desarrollado reglas empíricas para describir el rango o intervalo de posibles combinaciones binarias de iones metálicos divalentes con pentavalentes y trivalentes con tetravalentes que comprenderían un pirocloro $A_2B_2O_7$.

[0018] El rango de estabilidad del pirocloro se ha definido de dos maneras generales. En primer lugar, Subramanian ha utilizado el ratio del radio de los átomos 'A' y 'B' entre sí para definir la estabilidad de pirocloros binarios 3:4 y 2:5. En segundo lugar, pueden calcularse los factores de tolerancia, que también explican el radio del oxígeno o el calcogenuro. En el caso de los pirocloros 3:4 el rango de estabilidad para Ra/Rb es $1,40 < Ra/Rb < 1,80$; en el caso de los pirocloros 2:5 esto aumenta hasta $1,46 < Ra/Rb < 2,2$. La utilidad de los factores de tolerancia se ha analizado en relación con el tipo de pirocloros 3:4, que es más numeroso, y el rango o intervalo de tolerancia esperado para los casos simples de pirocloros 3:4 es el que se ofrece en la ecuación 1.

$$t = \frac{10\sqrt{3}(R_B + R_O)}{8[R_A + (\sqrt{3} + 1)R_O]}$$

Ecuación 1

5

10 **[0019]** En el caso de los pirocloros ideales Fd-3m del tipo binario $M(III)_2M(IV)_2O_7$, cuando R_A/R_B está entre 1,4 y 1,8 y el factor de tolerancia es de entre 0,925 y 1,05, se prevé que la estabilidad sea alta. Lo que se ha descubierto de manera sorprendente son las composiciones con pirocloro, o con estructuras relacionadas con el pirocloro, que son estables a pesar del hecho de que no se incluyen en la zona de estabilidad prevista, y a menudo estas pueden obtenerse con desviaciones significativas respecto a la estequiometría ideal $A_2B_2X_7$. Estas estructuras pueden incluir B, Al o P.

15 **[0020]** En algunas realizaciones, un pigmento comprende un compuesto con la fórmula $A_yA'_yB_xB'_xZ_p$. Los valores para y , y' , x , x' y p cumplen estas ecuaciones:

$$1,5 \leq y + y' \leq 2,5; 0,5 \leq y \leq 2; 0,5 \leq y' \leq 2; y > y'; e y' > 0;$$

$$1,5 \leq x + x' \leq 2,5; 0,5 \leq x \leq 2; 0,5 \leq x' \leq 2; x > x'; y x' > 0;$$

$$5 \leq p \leq 9.$$

20

Los elementos A y A' tienen una valencia de 1, 2 o 3; y se seleccionan de los elementos de los grupos 1, 2, 12, 13, 14, 15 y la primera fila de los metales de transición, excluyendo H, Pb, Cd, Hg, N, As y Tl. A se selecciona de entre Sn, Zn, boro, y Al. A no es igual que A'. Sin embargo, A y A' pueden ser el mismo elemento si tienen cargas formales diferentes. Los elementos B y B' tienen una valencia de 3, 4, 5 o 6; y se seleccionan de entre Sb, Nb, Ta, P, Sn, Ti, Zr, Hf, W, Mo y mezclas de estos. B no es igual que B'. Sin embargo, B y B' pueden ser el mismo elemento si tienen cargas formales diferentes. El elemento Z es O o una mezcla de O y S. El compuesto tiene una estructura de pirocloro.

25

30 **[0021]** En algunas realizaciones, el compuesto tiene la fórmula $A_yA'_yB_xB'_xZ_p$. Los valores para y , y' , x , x' y p cumplen estas ecuaciones:

$$0,5 \leq y + y' \leq 2, y > y', e y' > 0;$$

$$0,5 \leq x + x' \leq 2, x > x', y x' > 0;$$

$$5 \leq p \leq 9.$$

35

Los elementos A y A' tienen una valencia de 1, 2 o 3; y se seleccionan de los elementos de los grupos 1, 2, 12, 13, 14, 15 y la primera fila de los metales de transición, excluyendo H. A se selecciona de entre Sn, Zn, boro y Al. A no es igual que A'. Sin embargo, A y A' pueden ser el mismo elemento si tienen cargas formales diferentes. B y B' se seleccionan de entre los elementos que tienen una valencia de 3, 4, 5 o 6, que se seleccionan de entre Sb, Nb, Ta, P, Sn, Ti, Zr, Hf, W, Mo y mezclas de estos. Los elementos A y B se seleccionan de tal manera que A comprende al menos uno de entre Al o boro, o B comprende P. B no es igual que B'. Sin embargo, B y B' pueden ser el mismo elemento si tienen cargas formales diferentes. El elemento Z es O o una mezcla de O y S. El compuesto tiene una estructura de pirocloro.

40

45 **[0022]** A se selecciona de entre Sn, Zn, boro y Al.

[0023] B y B' se seleccionan de entre Sb, Nb, Ta, P, Sn, Ti, Zr, Hf, W, Mo y mezclas de estos.

50 **[0024]** La carga formal de los elementos A y B puede variar, de manera que la carga formal sobre A es +2 y la carga formal sobre B es +5, o la carga formal sobre A es +3 y la carga formal sobre B es +4.

[0025] La presente divulgación analiza la estructura del pirocloro.

55 **[0026]** Si bien la presente divulgación ha ilustrado diversas realizaciones mediante su descripción y si bien las realizaciones ilustrativas se han descrito con un considerable grado de detalle, el solicitante no pretende restringir o limitar en modo alguno el alcance de las reivindicaciones anexas hasta semejante grado de detalle. Aquellas personas versadas en la materia hallarán con facilidad diversas ventajas y modificaciones adicionales.

60 EJEMPLOS

Ejemplo 1

65 **[0027]** Se preparó una mezcla de óxido de aluminio, óxido de niobio, óxido de estaño y dióxido de estaño y sulfuro de zinc con unas proporciones de 16:42:30,5:9,5:2 usando un mezclador Waring. La mezcla homogénea resultante se calcinó bajo un flujo de gas inerte a una temperatura de entre 800° C y 1000° C. Después de un triturado en un

ES 2 733 111 T3

medio de 0,7 mm de dióxido de zirconio en agua, el producto resultante fue un polvo brillante de color amarillo-naranja con un valor pigmentario excelente.

Ejemplo 2

[0028] Se preparó una mezcla de óxido de aluminio, óxido de niobio, óxido de estaño y dióxido de estaño con unas proporciones de 16:41:33,5:9,5 usando un mezclador Waring. La mezcla homogénea resultante se calcinó bajo un flujo de gas inerte a una temperatura de entre 800° C y 1000° C. Después de un triturado en un medio de 0,7 mm de dióxido de zirconio en agua, el producto resultante fue un polvo amarillo y brillante con un valor pigmentario excelente.

Ejemplo 3

[0029] Después de triturarlos hasta un d50 de <0,8 micras, los productos de los ejemplos 1 y 2 se incorporaron a una pintura acrílica. El color se comparó en una tonalidad de masa o 'Masstone' y en una dilución 'Letdown' (4:1 con dióxido de titanio) con el que se obtuvo utilizando un pigmento de pirocloro preparado de acuerdo con la Patente de EE. UU. 8,192,541, vendido como YL10C151 por la Shepherd Color Company. El procedimiento se describe en la Patente de EE. UU. 8,192,541, ejemplo 10. Las coordenadas de color resultantes se muestran en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1: tonalidad de masa

Nombre	L*	a*	b*	C*	h°					
YL10C151	77.45	21.07	76.47	79.32	74.59					
Nombre	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	%STR-WSUM	L*	a*	b*	C*	h°
Ejemplo 1	3.04	-5.58	5.37	8.32	100.89	80.50	15.50	81.84	83.29	79.28
Ejemplo 2	5.58	-10.17	-5.41	7.35	109.72	83.03	10.90	84.34	85.04	82.64

Tabla 2: dilución

Nombre	L*	a*	b*	C*	h°					
YL10C151	87.15	9.27	43.79	44.76	78.05					
Nombre	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	%STR-WSUM	L*	a*	b*	C*	h°
Ejemplo 1	4.79	-8.22	-4.48	10.51	55.70	91.94	1.05	39.31	39.32	88.47
Ejemplo 2	3.64	-5.66	-5.60	8.75	58.31	90.79	3.60	38.19	38.36	84.61

Ejemplo 4

[0030] Después de triturarlos hasta un d50 de menos de 1 micra, los productos de los ejemplos 1 y 2 se incorporaron a una pintura acrílica. El color se comparó en una tonalidad de masa o 'Masstone' con el que se obtuvo utilizando un pigmento de pirocloro preparado de acuerdo con la Patente de EE. UU. 8,192,541, vendido como YL10C151 por la Shepherd Color Company. El procedimiento se describe en la Patente de EE. UU. 8,192,541, ejemplo 10.

Ejemplos 5-10

[0031] Usando un mezclador Waring se mezcló íntimamente óxido de estaño, dióxido de estaño, óxido de titanio, óxido de tungsteno y óxido de aluminio -en diversas proporciones que se muestran en la Tabla 3- junto con cantidades específicas de carbonato de sodio u óxido de zinc.

Tabla 3

	5	6	7	8	9	10
SnO	38.26	37.26	36.26	36.26	34.26	32.26
SnO ₂	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73
TiO ₂	16.93	16.93	16.93	16.93	16.93	16.93
WO ₃	34.78	34.78	34.78	34.78	34.78	34.78
Al ₂ O ₃	12.75	12.75	12.75	12.75	12.75	12.75
Na ₂ CO ₃		0.79	1.57			
ZnO				1.21	2.42	3.62

[0032] Las mezclas resultantes se calcinaron bajo un flujo de gas inerte a 800° C y los productos obtenidos tenían un profundo color rojo borgoña. Los resultados de la difracción de rayos X por el método de polvo muestran que los productos resultantes adoptan la fase de Sn₂TiWO₇.

Ejemplos 11-12

[0033] Los productos de los ejemplos 5 y 6 se recocieron térmicamente al aire a 470° C. El color intrínseco del producto siguió siendo rojo borgoña, pero se iluminó significativamente.

Ejemplos 13-15

[0034] Los productos de los ejemplos 8 a 10 se recocieron térmicamente al aire a 500° C y el color intrínseco siguió siendo rojo borgoña, pero significativamente más brillante. Los resultados de color de los ejemplos 5 a 10 y 13 a 15 se muestran en la Tabla 4 de más abajo.

Tabla 4: tonalidad de masa

Ejemplo	Tonalidad de masa					Tono				
	L*	a*	b*	C*	h°	L*	a*	b*	C*	h°
5	35.28	19.43	12.77	23.25	33.31	63.39	10.63	-1.33	10.72	352.9
6	34.08	17.73	10.58	20.65	30.81	64.49	9.2	-2.68	9.58	343.7
7	33.11	17.64	9.56	20.07	28.44	66.99	8.3	-3.22	8.9	338.8
8	36.82	20.96	14.81	25.66	35.24	63.81	12.64	1.21	12.7	5.48
9	37.61	22.05	15.42	26.9	34.96	64.83	13.18	1.45	13.26	6.28
10	38.17	22.83	16.07	27.92	35.14	65.72	13.48	1.82	13.6	7.7
13	37.63	24.77	18.02	30.63	36.04	66.87	14.34	3.02	14.65	11.91
14	39.17	26.78	20.12	33.5	36.91	67.62	15.34	3.94	15.84	14.4
15	41.03	28.65	21.75	35.97	37.2	68.68	16.36	4.85	17.06	16.53

REIVINDICACIONES

1. Un pigmento que comprende un compuesto con la fórmula $A_yA'_yB_xB'_xZ_p$; de manera que:

- 5 $1,5 \leq y + y' \leq 2,5$; $0,5 \leq y \leq 2$; $0,5 \leq y' \leq 2$; $y > y'$; $e y' > 0$;
 $1,5 \leq x + x' \leq 2,5$; $0,5 \leq x \leq 2$; $0,5 \leq x' \leq 2$; $x > x'$; $y x' > 0$;
 $5 \leq p \leq 9$;
A y A' son elementos que tienen una valencia de 1, 2 o 3, que se seleccionan de los elementos de los grupos
1, 2, 12, 13, 14, 15 y la primera fila de los metales de transición, excluyendo H, Pb, Cd, Hg, N, As y Tl;
10 de manera que A se selecciona de entre Sn, Zn, boro, y Al;
 $A \neq A'$;
B y B' son elementos que tienen una valencia de 3, 4, 5 o 6, que se seleccionan de entre Sb, Nb, Ta, P, Sn,
Ti, Zr, Hf, W, Mo y mezclas de estos;
 $B \neq B'$;
15 Z es O o una mezcla de O y S;

de manera que el compuesto tiene una estructura de pirocloro.

2. El pigmento de la reivindicación 1, de manera que la carga formal sobre A es +2 y la carga formal sobre B es +5.

20

3. El pigmento de la reivindicación 1, de manera que la carga formal sobre A es +3 y la carga formal sobre B es +4.

4. Un compuesto con la fórmula $A_yA'_yB_xB'_xZ_p$; de manera que:

- 25 $0,5 \leq y + y' \leq 2$, $y > y'$; $e y' > 0$;
 $0,5 \leq x + x' \leq 2$, $x > x'$; $y x' > 0$;
 $5 \leq p \leq 9$;
A y A' son elementos que tienen una valencia de 1, 2 o 3, que se seleccionan de los elementos de los grupos
1, 2, 12, 13, 14, 15 y la primera fila de los metales de transición, excluyendo H;
30 de manera que A se selecciona de entre Sn, Zn, boro y Al;
 $A \neq A'$;
B y B' se seleccionan de elementos que tienen una valencia de 3, 4, 5 o 6, que se seleccionan de entre Sb,
Nb, Ta, P, Sn, Ti, Zr, Hf, W, Mo y mezclas de estos;
de manera que A comprende al menos uno de entre Al o boro, o B comprende P;
35 $B \neq B'$;
Z es O o una mezcla de O y S;

de manera que el compuesto tiene una estructura de pirocloro.

5. El pigmento de la reivindicación 4, de manera que la carga formal sobre A es +2 y la carga formal sobre B es +5.

40

6. El pigmento de la reivindicación 4, de manera que la carga formal sobre A es +3 y la carga formal sobre B es +4.

7. El pigmento de la reivindicación 1, de manera que Z es O.

45

8. El pigmento de la reivindicación 4, de manera que Z es O.

50

55

60

65

Figura 1

