(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 777 784**

(51) Int. Cl.:

C01G 33/00	(2006.01)
C01G 51/00	(2006.01)
C01G 53/00	(2006.01)
C08K 3/00	(2008.01)
C09D 7/61	(2008.01)
C08K 3/013	(2008.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2017** **E 17202595 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020** **EP 3486217**

(54) Título: **Pigmento verde**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.08.2020

(73) Titular/es:

HELVETIA PIGMENTE AG (100.0%)
Schlichtiwäldli 16
6203 Sempach Station, CH

(72) Inventor/es:

BROLL, SASCHA

(74) Agente/Representante:

LÓPEZ CAMBA, María Emilia

ES 2 777 784 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 verde

La presente invención se refiere a un pigmento verde inorgánico y a un procedimiento para su producción.

Los pigmentos se pueden usar en distintas aplicaciones, como pinturas, barnices, plásticos, vidrios y cerámicas. Los pigmentos inorgánicos tienen la ventaja de que son resistentes a influencias como la luz, el calor o incluso ácidos y álcalis.

A través de la absorción selectiva y el reflejo de ciertas longitudes de onda de luz visible, los pigmentos se manifiestan en sus colores. Si la luz blanca golpea un pigmento coloreado, algunas longitudes de onda se absorben porque interactúan con la estructura del pigmento. Las longitudes de onda no absorbidas se reflejan de nuevo al espectador, creando la apariencia del color.

Se conoce una gran cantidad de pigmentos en el estado de la técnica. Sin embargo, el manejo de estos a menudo se asocia con riesgos para la salud del usuario.

Un pigmento verde inorgánico, que además no comprende níquel, se conoce, por ejemplo, a partir de la patente US 9.187.617 B1.

El objetivo de la presente invención era proporcionar un pigmento verde inorgánico mejorado que tenga un buen color y que además sea inofensivo para la salud.

El objetivo se consigue mediante el pigmento según la invención según la reivindicación 1.

Se proporciona un pigmento verde, que comprende un material con una estructura de espinela de fórmula general:

$$(A_{1-x}B_{1+x})(C_{3-x-y}D_{2x}B_{1-x-2y}Ni_{3y})O_8,$$

para $0,05 \leq x \leq 0,9$ y $0,05 \leq y \leq 0,5$, donde $x+2y \leq 1$, o

$$(A_{1-x}B_{1+x})(C_{3-x}D_{2x-y}B_{1-x-y}Ni_{2y})O_8,$$

para $0,05 \leq x \leq 0,5$ y $0,05 \leq y \leq 0,5$, o

$$(A_{1-x}B_{1+x})(C_{3-x-4y}D_{2x}B_{1-x+y}Nb_{3y})O_8,$$

para $0,05 \leq x \leq 0,5$ y $0,05 \leq y \leq 0,2$, o

$$(A_{1-x}B_{1+x})(C_{3-x}D_{2x-2y}B_{1-x+y}Nb_{y})O_8,$$

para $0,05 \leq x \leq 0,9$ y $0,05 \leq y \leq 0,2$, donde $x \geq y$, o

$$(A_{1-x}B_{1+x})(C_{3-x-3y}D_{2x}B_{1-x}Nb_{2y}Ni_{y})O_8,$$

para $0,05 \leq x \leq 0,9$ y $0,05 \leq y \leq 0,2$,

donde A es al menos un elemento del grupo Co, Zn, Ca, Mg, Cu; y
donde B es al menos un elemento del grupo Li, Na; y
donde C es al menos un elemento del grupo Ti, Mn, Sn, Ge; y
donde D es al menos un elemento del grupo Cr, B, Fe, Mn, Al.

De este modo, se pone a disposición un pigmento verde que contiene níquel y/o niobio. El pigmento de la invención se puede usar en pinturas y revestimientos y para colorear en distintos plásticos, caucho, cerámica y vidrio.

En una realización preferida, el óxido mixto que contiene níquel consiste en $(Co_{1-x}Li_{1+x})(Ti_{3-x-y}Cr_{2x}Li_{1-x-2y}Ni_{3y})O_8$ o $(Co_{1-x}Li_{1+x})(Ti_{3-x}Cr_{2x-y}Li_{1-x-y}Ni_{2y})O_8$, el óxido mixto que contiene niobio alrededor consiste en $(Co_{1-x}Li_{1+x})(Ti_{3-x-4y}Cr_{2x}Li_{1-x+y}Nb_{3y})O_8$ o $(Co_{1-x}Li_{1+x})(Ti_{3-x}Cr_{2x-2y}Li_{1-x+y}Nb_{y})O_8$ y el óxido mixto que contiene níquel y niobio alrededor consiste en

$(Co_{1-x}Li_{1+x})(Ti_{3-x-3y}Cr_{2x}Li_{1-x}Nb_{2y}Ni_y)O_8$.

Aunque el níquel está presente en el pigmento, es inofensivo para la salud, ya que presenta una baja permeabilidad al níquel según DIN EN 71.3:2013-05. También presenta una baja permeabilidad al cobalto.
En particular, el pigmento verde tiene una permeabilidad al níquel de menos de 80 mg/kg y una permeabilidad al cobalto de 30 mg/kg.

Es ventajoso que el pigmento según la invención comprenda un valor L* de 15 a 85, un valor a* de -1 a -70 y un valor b* de 1 a 40 para una dilución al 10 % de pigmento en plastisol.

Es particularmente ventajoso si el pigmento según la invención comprende un valor L* de 45 a 55, un valor a* de -26 a -40 y un valor b* de 11 a 17 para una dilución al 10 % de pigmento en plastisol.

Además, se prefiere que el pigmento según la invención comprenda un valor L* de 40 a 120, un valor a* de -1 a -60 y un valor b* de 1 a 40 para una dilución de pigmento al 2 % y óxido de titanio al 10 % en plastisol.

En particular, se prefiere que el pigmento según la invención comprenda un valor L* de 75 a 92, un valor a* de -15 a -23 y un valor b* de 5 a 11 para una dilución de pigmento al 2 % y óxido de titanio al 10 % en plastisol.

El objetivo se logra además mediante un procedimiento para producir un pigmento verde, que comprende las etapas:

i) mezclar (mezcla húmeda o seca) los carbonatos, nitratos, oxalatos, fosfatos, hidróxidos, fluoruros, boratos o compuestos organometálicos correspondientes de los metales Co, Zn, Ca, Mg, Cu, Li, Na, Ti, Mn, Sn, Ge, Cr, B, Fe, Mn, Al y Ni o Nb o Ni y Nb en el mezclador,
ii.) recocer esta mezcla a una temperatura de 900 °C a 1400 °C durante 1 h a 3 h.

La mezcla puede ser húmeda o seca.
La mezcla se recuece ventajosamente a una temperatura de 900 °C a 1200 °C.

Se prefiere además que el producto se muela en un molino de bolas.

Las ventajas adicionales resultan de una composición de color, un plástico o un recubrimiento que contiene el pigmento verde.

El procedimiento según la invención se explica con más detalle usando realizaciones ejemplares.

Ejemplo 1 $(Li_{1,5}Co_{0,5})(Ti_{2,4}Li_{0,525}CrNb_{0,075})O_8$

La composición $(Li_{1,5}Co_{0,5})(Ti_{2,4}Li_{0,525}CrNb_{0,075})O_8$ se preparó mezclando en seco los óxidos y/o carbonatos metálicos de la Tabla 1. La mezcla se recoció a continuación a una temperatura de 960 °C durante 2 horas, y el producto se molió en un molino de bolas.

Tabla 1

	Kg
Carbonato de litio	19,02
Óxido de cobalto	9,53
Óxido de titanio	48,74
Óxido de cromo	19,33
Óxido de niobio	3,38
Óxido de níquel	/
	100

El pigmento $(Li_{1,5}Co_{0,5})(Ti_{2,4}Li_{0,525}CrNb_{0,075})O_8$ tiene las siguientes propiedades de color:

Tono completo (10 % de pigmento en plastisol) (CIELab D65 10°):

L*	47,4
a*	-31,3
b*	15,4

Diluyente (2 % de pigmento y 10 % de óxido de titanio en plastisol) (CIELab D65 10°):

L*	88,1
a*	-17,5
b*	6,9

Ejemplo 2 $(Li_{1⅓}Co_{2/3})(Ti_{2⅓}Cr_{2/3}Ni)O_8$

La composición $(Li_{1⅓}Co_{2/3})(Ti_{2⅓}Cr_{2/3}Ni)O_8$ se produjo mezclando en seco los óxidos y/o carbonatos metálicos de la Tabla 2. La mezcla se recoció a continuación a una temperatura de 960 °C durante 2 horas y el producto se molió en un molino de bolas.

Tabla 2

	kg
Carbonato de litio	11,83
Óxido de cobalto	13,02
Óxido de titanio	44,78
Óxido de cromo	12,18
Óxido de niobio	/
Óxido de níquel	18,19
	100

El pigmento $(Li_{1⅓}Co_{2/3})(Ti_{2⅓}Cr_{2/3}Ni)O_8$ tiene las siguientes propiedades de color:

Tono completo (10 % de pigmento en plastisol) (CIELab D65 10°):

L*	50,4
a*	-36,4
b*	16,2

Diluyente (2 % de pigmento y 10 % de óxido de titanio en plastisol) (CIELab D65 10°):

L*	79,7
a*	-21,3
b*	9,3

La permeabilidad al níquel y la permeabilidad al cobalto del pigmento también se determinaron midiendo la solubilidad en HCl 1 N durante un período de 2 horas. Se determinó una permeabilidad al níquel de 71 mg/kg y una permeabilidad al cobalto de 28 mg/kg.

Ejemplo 3 $(Li_{1,5}Co_{0,5})(Ti_{2,26}Li_{0,525}CrNb_{0,16}Ni_{0,08})O_8$

La composición $(Li_{1,5}Co_{0,5})(Ti_{2,26}Li_{0,525}CrNb_{0,16}Ni_{0,08})O_8$ se preparó mediante una mezcla seca de los óxidos y/o carbonatos metálicos de la Tabla 3. La mezcla se recoció a continuación a una temperatura de 1100 °C durante 2 horas y el producto se molió en un molino de bolas.

Tabla 3

	kg
Carbonato de litio	18,72
Óxido de cobalto	9,49
Óxido de titanio	45,56
Óxido de cromo	19,25
Óxido de niobio	5,43
Óxido de níquel	1,55
	100

El pigmento $(Li_{1,5}Co_{0,5})(Ti_{2,26}Li_{0,525}CrNb_{0,16}Ni_{0,08})O_8$ comprende las siguientes propiedades de color:

Tono completo (10 % de pigmento en plastisol) (CIELab D65 10°):

L*	49,5
a*	-29,9
b*	12,1

Diluyente (2 % de pigmento y 10 % de óxido de titanio en plastisol) (CIELab D65 10°):

L*	80,6
a*	-17,6
b*	7,1

La presente invención se explica con más detalle con referencia a las siguientes figuras.

La figura 1 muestra el difractograma de rayos X del compuesto del ejemplo 1.

La figura 2 muestra el difractograma de rayos X del compuesto del ejemplo 2.

La figura 3 muestra el difractograma de rayos X del compuesto del ejemplo 3.

La figura 4 muestra el difractograma de rayos X del compuesto $Li_{1,5}Co_{0,5}(Ti_{2,5}Li_{0,5}Cr)O_8$.

La figura 1 muestra el difractograma de rayos X del compuesto del ejemplo 1. El difractograma de rayos X muestra que la espinela con niobio incorporado se forma en fase pura.

La figura 2 muestra el difractograma de rayos X del compuesto del ejemplo 2. El difractograma de rayos X muestra que se forma una pequeña proporción de una fase de rutilo además de la espinela.

La figura 3 muestra el difractograma de rayos X del compuesto del ejemplo 3. El difractograma de rayos X muestra que la espinela con Nb y Ni incorporados se forma en fase pura.

La figura 4 muestra el difractograma de rayos X del compuesto $Li_{1,5}Co_{0,5}(Ti_{2,5}Li_{0,5}Cr)O_8$. El difractograma de rayos X muestra que se forma una pequeña proporción de una fase de rutilo además de la espinela.

La figura 5 muestra un espectro de reflexión del nuevo pigmento según la invención y un espectro de reflexión de un pigmento verde conocido según la patente US 9.187.617B1 de Ferro Corporation.

REIVINDICACIONES

1. Pigmento verde que comprende un material con una estructura de espinela de fórmula general

$$(A_{1-x}B_{1+x})(C_{3-x-y}D_{2x}B_{1-x-2y}Ni_{3y})O_8,$$

con $0,05 \leq x \leq 0,9$ y $0,05 \leq y \leq 0,5$, donde $x+2y \leq 1$,
o

$$(A_{1-x}B_{1+x})(C_{3-x}D_{2x-y}B_{1-x-y}Ni_{2y})O_8,$$

con $0,05 \leq x \leq 0,5$ y $0,05 \leq y \leq 0,5$,
o

$$(A_{1-x}B_{1+x})(C_{3-x-4y}D_{2x}B_{1-x+y}Nb_{3y})O_8,$$

con $0,05 \leq x \leq 0,5$ y $0,05 \leq y \leq 0,2$,
o

$$(A_{1-x}B_{1+x})(C_{3-x}D_{2x-2y}B_{1-x+y}Nb_{y})O_8,$$

con $0,05 \leq x \leq 0,9$ y $0,05 \leq y \leq 0,2$, donde $x \geq y$,
o

$$(A_{1-x}B_{1+x})(C_{3-x-3y}D_{2x}B_{1-x}Nb_{2y}Ni_{y})O_8,$$

con $0,05 \leq x \leq 0,9$ y $0,05 \leq y \leq 0,2$,

donde A es al menos un elemento del grupo Co, Zn, Ca, Mg, Cu; y
donde B es al menos un elemento del grupo Li, Na; y
donde C es al menos un elemento del grupo Ti, Mn, Sn, Ge; y
donde D es al menos un elemento del grupo Cr, B, Fe, Mn, Al.

2. Pigmento verde según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el óxido mixto que contiene níquel consiste en $(Co_{1-x}Li_{1+x})(Ti_{3-x-y}Cr_{2x}Li_{1-x-2y}Ni_{3y})O_8$ o $(Co_{1-x}Li_{1+x})(Ti_{3-x}Cr_{2x-y}Li_{1-x-y}Ni_{2y})O_8$.

3. Pigmento verde según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el óxido mixto que contiene niobio consiste en $(Co_{1-x}Li_{1+x})(Ti_{3-x-4y}Cr_{2x}Li_{1-x+y}Nb_{3y})O_8$ o $(Co_{1-x}Li_{1+x})(Ti_{3-x}Cr_{2x-2y}Li_{1-x+y}Nb_{y})O_8$.

4. Pigmento verde según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el óxido mixto que contiene níquel y niobio consiste en $(Co_{1-x}Li_{1+x})(Ti_{3-x-3y}Cr_{2x}Li_{1-x}Nb_{2y}Ni_{y})O_8$.

5. Pigmento verde según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** presenta una permeabilidad al níquel inferior a 80 mg/kg y una permeabilidad al cobalto inferior a 30 mg/kg (según DIN EN 71.3:2013-05).

6. Procedimiento para producir un pigmento verde según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las etapas siguientes:

i) mezclar los carbonatos, nitratos, oxalatos, fosfatos, hidróxidos, fluoruros, boratos o compuestos organometálicos correspondientes de los metales Co, Zn, Ca, Mg, Cu, Li, Na, Ti, Mn, Sn, Ge, Cr, B, Fe, Mn, Al y Ni o Nb o Ni y Nb en el mezclador,
ii.) recocer esta mezcla a una temperatura de 900 °C a 1400 °C durante 1 h a 3 h.

7. Procedimiento para producir un pigmento verde según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el producto se muele en un molino de bolas.

8. Composición de color, plástico o revestimiento que contiene el pigmento verde según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

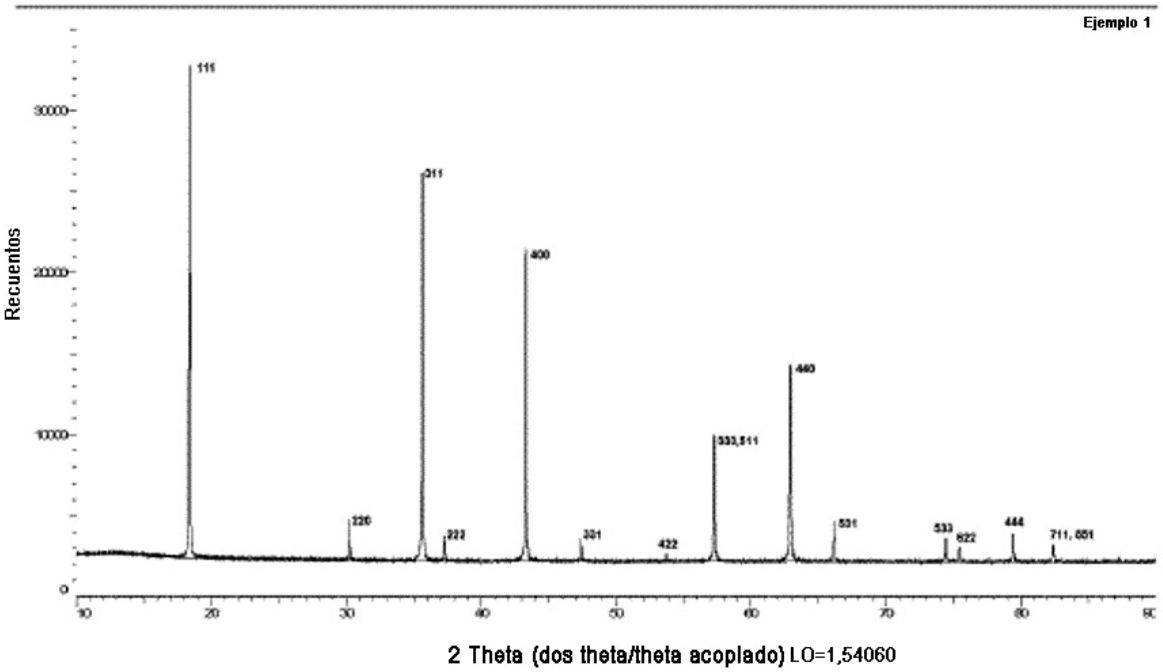

Ejemplo 1
Recuentos
30000
20000
10000
0
111
220
311
222
400
331
422
333,511
440
531
533
622
444
711, 651
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2 Theta (dos theta/theta acoplado) LO=1,54060

FIG. 1

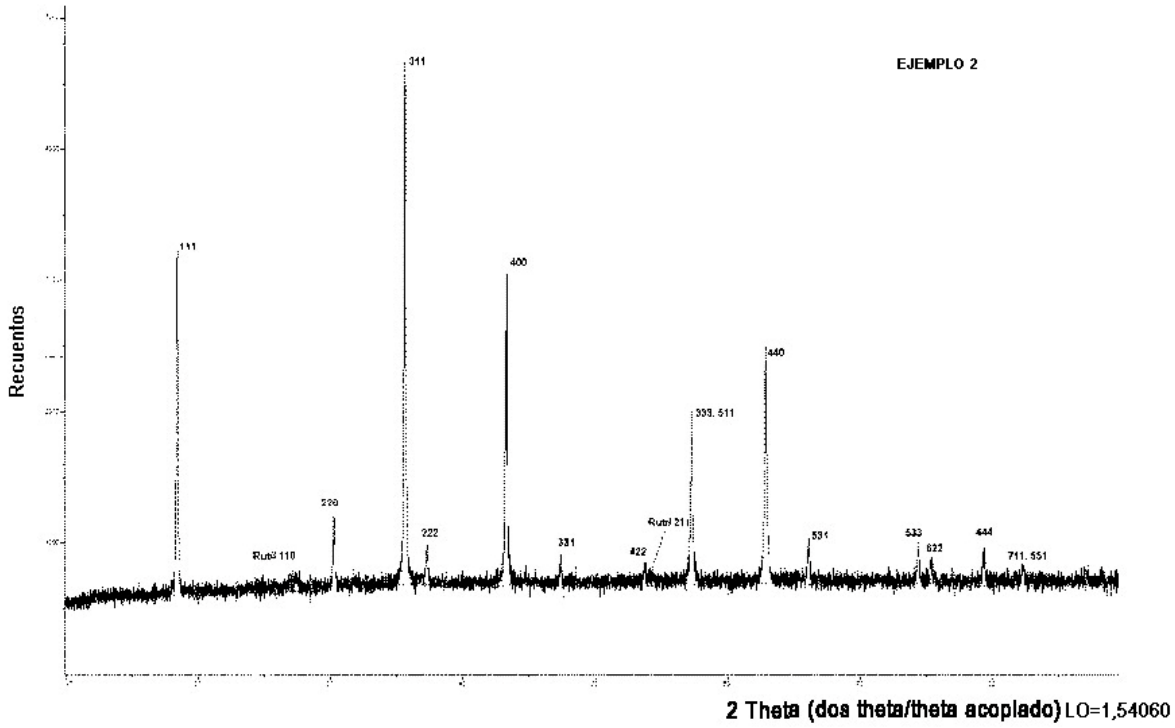

EJEMPLO 2
Recuentos
311
111
400
440
333, 511
220
222
331
422
Rutil 110
Rutil 211
531
533
622
444
711, 551
2 Theta (dos theta/theta acoplado) LO=1,54060

FIG. 2

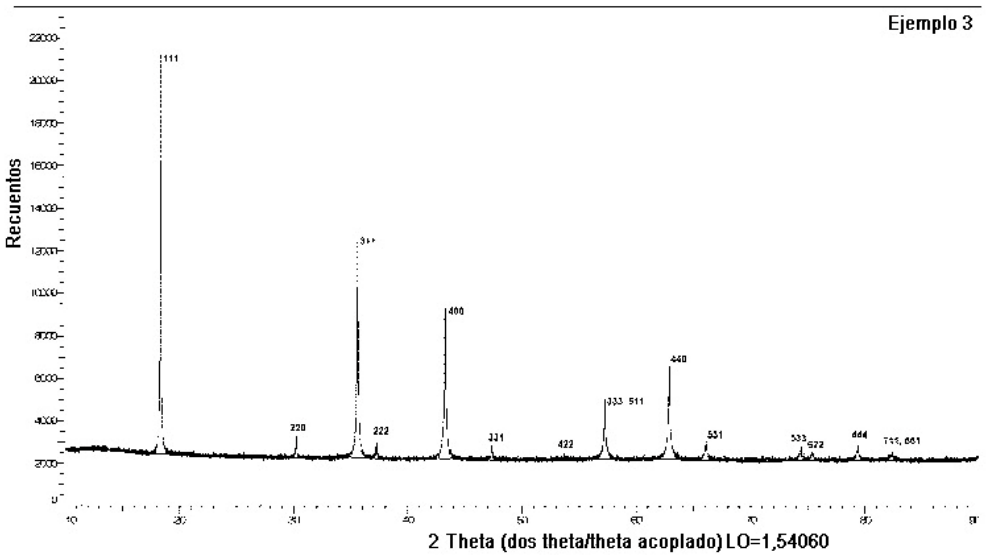

Ejemplo 3
Recuentos
111
400
440
220
222
331
422
333 511
531
2 Theta (dos theta/theta acoplado) LO=1,54060

FIG. 3

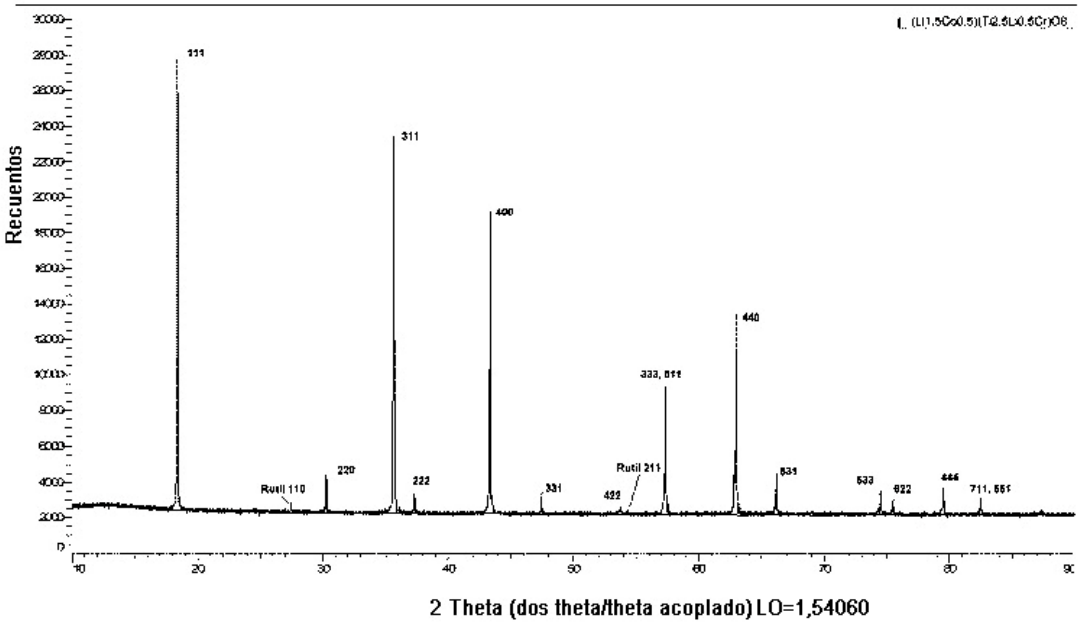
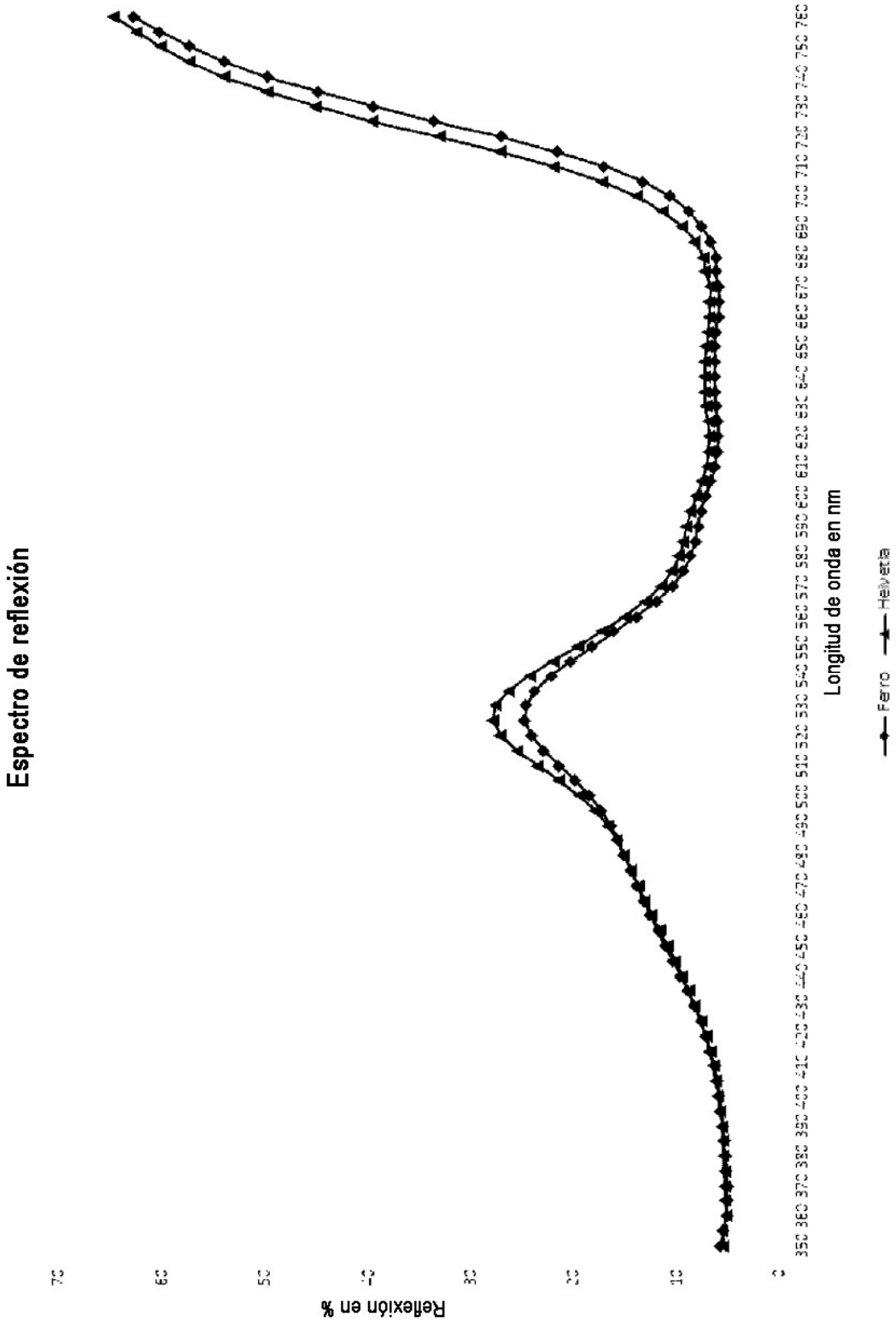

Recuentos
111
311
400
440
333, 511
Rutil 110
220
222
331
422
Rutil 211
531
533
622
444
711, 551
2 Theta (dos theta/theta acoplado) LO=1,54060

FIG. 4


Espectro de reflexión
Reflexión en %
Longitud de onda en nm
Ferro
Helvetia