



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	<b>461/28</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			19 AGO 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		716.343	20 Agosto 1976		U.S.A.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO9C		---

64	TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento para preparar pigmentos inorgánicos con espinelas múltiples"	

71	SOLICITANTE (S)
FERRO CORPORATION	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
One Erieview Plaza, Cleveland, Ohio 44114, U.S.A.	

72	INVENTOR (ES)
James William Nuss	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
M. Curell Suñol	

Docket 754  
EX-NL

BAD ORIGINAL

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de FERRO CORPORATION, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en One Erieview Plaza, Cleveland, Ohio 44114, U.S.A., por "Procedimiento para preparar pigmentos inorgánicos con espinelas múltiples", con prioridad de la solicitud norteamericana 716.343 de fecha 20 Agosto 1976. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En muchas industrias se utilizan ampliamente los pigmentos para impartir básicamente un color y un aspecto agradables y estéticos a varios medios con los que se mezclan, tales como pinturas, barnices, resinas orgánicas, vidriados y artículos cerámicos, tales como esmaltes de porcelana y similares. Por regla general, los pigmentos inorgánicos tienen un mayor campo de aplicación que los pigmentos orgánicos. Debido a las condiciones más severas y drásticas de utilización en vidriados y aplicaciones cerámicas, particularmente con referencia a la temperatura de preparación,

para tales aplicaciones deben utilizarse los pigmentos inorgánicos. Sin embargo, los pigmentos inorgánicos también pueden añadirse a medios orgánicos, tales como materiales poliméricos resinosos orgánicos, especialmente cuando estos materiales se utilizan a una temperatura relativamente alta, como en la extrusión o en el moldeo. - - - - -

Es conocido utilizar una espinela simple como pigmento inorgánico. Cristalográficamente, las espinelas son cubos centrados en las caras de iones oxígeno en que pueden ubicarse iones metálicos en esferas de coordinación tetraédrica u octaédrica. Las espinelas comprenden óxidos metálicos en agrupaciones conocidas, expresadas usualmente por medio de fórmulas. Una estructura de cristal de espinela normal, por ejemplo, puede expresarse como  $AB_2O_4$ , en donde A puede representar un ion o átomo de un metal bivalente y B representa dos iones de un metal trivalente. Se observará que la suma (ocho) de las valencias positivas de los metales es igual a la valencia negativa total del oxígeno para mantener la espinela en estado eléctricamente neutro. - - -

Los trabajos anteriores para desarrollar espinelas como pigmentos inorgánicos se han limitado a la sustitución con iones metálicos de carga similar en un sistema cristalino anfitrión. El ion metálico substituido puede hallarse en la estructura del cristal de la espinela según dos formas diferentes. En la una, el ion substituido se alo-

ja en un punto tetraédrico, ocupado o no ocupado, del interior del cristal. En la otra, el ion substituido se aloja en una posición octaédrica, ocupada o no ocupada, de la estructura anfitriona. Si bien se ha dicho que las estructuras resultantes de redes de cristales de espinela eran, en algunos casos, disoluciones sólidas, en realidad están compuestas sólo por una estructura original simple de cristal de espinela con uno o más iones metálicos substituidos en los puntos del cristal y ocupados normalmente por otros iones metálicos. - - - - -

5.

10.

Así, la patente US 2.139.686, concedida a Lederle, revela la formación de cristales del tipo espinela a partir de composiciones de meta- y ortotitanato de zinc, en la que una parte del zinc puede ser substituida isomórficamente por magnesio. De manera similar, aunque la patente US 3.424.551, concedida a Owan, habla de un pigmento que tiene una estructura característica de espinela y describe estas espinelas como disoluciones sólidas, esta patente indica también que apunta sólo a una estructura simple de cristal de espinela al revelar únicamente una fórmula de espinela y al indicar que las espinelas pertenecientes a la invención de dicha patente pueden ser representadas por la fórmula  $A^x B^y O_4$ , en donde las cargas iónicas de los cationes A y B son tales que la suma de estas cargas ( $1x + 2y$ ) es igual a ocho (columna 1, líneas 36 a 39). De manera similar, la patente US 3.876.441, concedida a Broll et al., revela un

15.

20.

25.

5. pigmento que tiene una estructura de espinela pero limitada a un titanato de metal alcalino al que el cobalto, el zinc y el cadmio substituyan en cantidades variables, totalizando las substituciones iónicas de los tres metales uno por molécula de la espinela, como se expresa por medio de una sola fórmula, y al que también puede substituir el estaño en hasta 10 moles por ciento del titanio. - - - - -

10. En resumen, las tres patentes identificadas se refieren sólo a un sistema de cristal de espinela en el que pueden realizarse substituciones de iones metálicos, es decir de un ion metálico por otro. - - - - -

SUMARIO DE LA INVENCION

15. El principal objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de un pigmento inorgánico mejorado basado en espinelas múltiples. Los presentes pigmentos, obtenidos según la invención, no son disoluciones sólidas de una estructura cristalina simple con iones metálicos substituidos por otros iones metálicos. Por el contrario, los presentes pigmentos son disoluciones sólidas de una estructura cristalina cúbica de espinela y de óxidos de metales que forman espinelas de por lo menos otra y, preferentemente, de por lo menos otras dos espinelas diferentes, uniéndose conjuntamente las dos o más otras espinelas en una forma física de una sola fase y en disolución sólida. - - - - -

20.

25.

En un sentido exacto y genuino, la presente disolución sólida de espinelas comprende una espinela disolvente que contiene dentro de su cristal los óxidos metálicos formadores de espinelas de por lo menos una segunda espinela diferente, como espinela soluto. Dado que las dos o más entidades espinela de los presentes pigmentos son mutuamente solubles y forman una relación de una sola fase, es posible variar fácilmente los colores producidos por los presentes pigmentos dentro de una amplia gama, si se desea, o producir un ligero cambio, casi imperceptible para el ojo, por simple cambio de la constitución composicional de cualquiera de los óxidos anfitriona de una o más espinelas adicionales o variando la cantidad de cualquier entidad espinela. -

Más particularmente, la estructura cristalina cúbica de espinela corresponde preferentemente a una de las siguientes fórmulas y los óxidos metálicos formadores de espinela de cualquier espinela adicional presente se corresponden en proporciones entre sí a una diferente de las siguientes fórmulas: - - - - -

- 20. (1)  $A^{+2}B_2^{+3}O_4$
- (2)  $A_2^{+2}B^{+4}O_4$
- (3)  $A^{+1}B_5^{+3}O_8$
- (4)  $A_4^{+1}B_5^{+4}O_{12}$
- (5)  $A_2^{+1}B^{+2}C_3^{+4}O_8$

25. en las cuales A, B y C son iones de metales que tienen una

valencia indicada por los exponentes asociados para cada fórmula y en las cuales cada una de A, B y C de los óxidos metálicos formadores de espinelas tiene un radio iónico no mayor de 1,1 angstroms. - - - - -

5. Los pigmentos preparados según la presente invención lo son formando la espinela múltiple en una operación de calcinación. El pigmento de espinela múltiple es una disolución sólida en una sola fase de una primera espinela y los óxidos metálicos formadores de espinelas de por lo menos otra entidad espinela. Se obtienen fácilmente disoluciones sólidas de tres entidades espinela aunque pueden acomodarse similarmente espinelas adicionales en una disolución sólida de una sola fase. Se trata de una simple cuestión de solubilidad de una espinela con otra. En el caso, por ejemplo, de la formación de un pigmento con doble espinela la operación de calcinación puede basarse en dos espinelas preconstituidas, en una espinela preconstituida y una carga de componentes formadores de espinelas o en dos cargas de componentes formadores de espinelas. En el último caso, una carga sobrevive como estructura cristalina cúbica de espinela y la segunda carga define los óxidos metálicos formadores de espinelas disueltos dentro del cristal de la primera espinela. La espinela que define la estructura cristalina enfitrion tiene una constante de red suficientemente grande para recibir la otra o las otras entidades espinela. La temperatura de calcinación viene dictada por las propiedades
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

eficacia de las espinelas que se utilizan pero usualmente se extiende entre unos 750°C y la temperatura de inmediatamente antes de la fusión de los materiales de calcinación. - -

BREVE DESCRIPCION DE LOS PLANOS

- 5. En los planos anexos, las Figuras 1 a 7 son representaciones triaxiales de siete realizaciones preferidas de la invención y proporcionan porcentajes molares de una disolución sólida de una primera espinela o espinela anfitrion y de una segunda espinela, de una primera espinela y de una tercera espinela y de una disolución sólida que comprende las tres espinelas. - - - - -
- 10.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

- 15. Si bien la presente invención contempla pigmentos de una pluralidad de espinelas unidas en disolución sólida, como se ha definido anteriormente, y la siguiente exposición es aplicable a tales pigmentos de espinelas múltiples, la forma preferida comprende espinelas dobles y triples. La siguiente descripción se dirige especialmente a estas formas. - - - - -

- 20. En general, un pigmento preparado según la presente invención comprende una estructura de cristal de espinela anfitrion, designada a veces en la presente como "primera espinela", en la que hay incorporados óxidos metálicos

- formadores de espinelas, presentes en una relación o en proporciones adaptadas entre sí para conducir a la formación de espinelas. Resultan pigmentos intensos y brillantes. Una celda unitaria de una estructura cristalina cúbica de espinela tiene 32 puntos octaédricos, de los que están ocupados normalmente 8, y 64 puntos tetraédricos, de los que están ocupados normalmente 16. Según la presente invención, algunos o todos los puntos disponibles son ocupados por adición (no por sustitución) de óxidos metálicos formadores de espinelas presentes en proporción adaptada para formar por lo menos una segunda espinela. - - - - -
- 5.
- 10.

- Más particularmente, en una forma de la invención, una primera estructura cristalina de espinela y óxidos metálicos formadores de espinelas que representan una segunda espinela se combinan para formar una disolución sólida que comprende una estructura cristalina cúbica de espinela de la primera espinela que contiene disueltos dentro de esta estructura los óxidos metálicos formadores de espinelas de la otra espinela. Por analogía, la primera espinela de la presente invención puede compararse a una esponja que absorbe otro medio, representado por los óxidos metálicos formadores de espinelas. Desde luego, es precisamente porque las dos entidades espinela no están rígidamente relacionadas una con la otra, como átomos en una fórmula química convencional, que pueden variarse ampliamente por lo que se refiere a cantidades, como cualquier disolvente y soluto
- 15.
- 20.
- 25.

que sean solubles en todas o en la mayoría de sus propiedades. Además es posible representar un pigmento particular dado de espinelas múltiples por medio de una fórmula, puesto que la estructura final del pigmento resulta de la combinación de por lo menos dos fórmulas de espinela. - - - - -

5.

La primera espinela corresponde a una fórmula y los óxidos metálicos formadores de espinelas se hallan presentes en proporciones correspondientes a una fórmula diferente. Tales fórmulas incluyen preferentemente las siguientes: - - - - -

10.

- (1)  $A^{+2}B_2^{+3}O_4$
- (2)  $A_2^{+2}B^{+4}O_4$
- (3)  $A^{+1}B_5^{+3}O_8$
- (4)  $A_4^{+1}B_5^{+4}O_{12}$
- (5)  $A_2^{+1}B^{+2}C_3^{+4}O_8$

15.

en que A, B y C son iones de metales que tienen una valencia indicada por los exponentes asociados para cada forma y en que cada uno de A, B y C de los componentes formadores de espinelas tiene un radio iónico no mayor de unos 1,1 angstroms. La carga positiva total de los iones metálicos en cualquiera de las fórmulas es igual a la carga de valencia negativa total del oxígeno para mantener la neutralidad eléctrica. - - - - -

20.

Así, la fórmula 1 se lee como un ion de un metal

bivalente más dos iones de un metal trivalente y cuatro iones de oxígeno; la Fórmula 2 significa dos iones de un metal bivalente, un ion de un metal tetravalente y cuatro iones de oxígeno; la Fórmula 3 significa un ion de un metal monovalente, cinco iones de un metal trivalente y ocho iones de oxígeno; la Fórmula 4 significa cuatro iones de un metal monovalente, cinco iones de un metal tetravalente y doce iones de oxígeno; y la Fórmula 5 significa dos iones de un metal monovalente, un ion de un metal bivalente, tres iones de un metal tetravalente y ocho iones de oxígeno. - -

En las cinco fórmulas, la Fórmula 1 es la menos preferida debido a que su estructura cúbica es relativamente pequeña y por ello más difícil de admitir la segunda entidad espinela. Las Fórmulas 3, 4 y 5 se comportan perfectamente y son las más preferidas. - - - - -

Puede utilizarse literalmente, cualquier ion metálico conocido de la tabla periódica de los elementos en las cinco fórmulas de espinela, en tanto un metal que forma parte de un óxido de metal que forma espinelas y que sirva para definir la espinela segunda o tercera tenga un radio iónico no mayor de 1,1 angstroms. Desde luego, el silicio que no se considera en general como metal, es operativo en presencia de pigmentos de espinelas múltiples, por ejemplo en una espinela como  $Mi_2SiO_4$ . Según ello, tal como se utiliza aquí y en las reivindicaciones, la expresión "ion metálico"

y las formas derivadas de la misma deben considerarse como incluyendo el silicio. Surge una limitación del radio iónico para los óxidos metálicos de las espinelas mixtas debido a que los radices iónicas de los metales mayores de unos 5. 1,1 angstroms no pueden simplemente alojarse físicamente dentro de la estructura cristalina de la primera espinela. Son ejemplos de limitaciones de radios iónicos los del sodio, que tiene un radio iónico de aproximadamente 1,0 angstroms, y del cadmio, que tiene un radio iónico de aproximada- 10. mente 1,1 angstroms. - - - - -

Los pigmentos de espinelas múltiples preferidos se forman a partir de sólo ciertos iones metálicos. Con referencia a las cinco fórmulas indicadas anteriormente de las espinelas, en las realizaciones preferidas A es un ion metálico monovalente elegido del grupo formado por Li, Na, K y Ag, o un ion metálico bivalente elegido del grupo formado por Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Cd; B es un ion metálico bivalente elegido del grupo formado por Mg, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Zn y Cd; e es un ion metálico trivalente elegido del grupo formado por Al, Cr, Fe, Ga, In, La y V; o un ion metálico tetravalente elegido del grupo formado por Ti, Sn, Mn, V, Si y Ce; y c es un ion metálico tetravalente elegido del grupo formado por Ti, Sn, Mn, V, Si y Ce. - - - - -

En general, la estructura cristalina de la primera espinela puede considerarse como anfitriona y usualmente, 25.

pero no necesariamente, puede estar presente en una cantidad mayor y los óxidos metálicos formadores de espinelas pueden considerarse como los aditivos. Como norma, las proporciones relativas no son críticas. En tanto aproximada-

5. mente 0,5 moles por ciento de una entidad espinela se halle presente con la otra, pueden obtenerse las ventajas de la presente invención. La mayor parte de composiciones de pigmento contienen en porcentaje molar de unos 20% a unos 99% de la estructura cristalina de la primera espinela y de  
10. unos 1% a unos 80% de los óxidos metálicos formadores de espinela de las espinelas segunda, tercera o adicionales. -

- Las dos o más entidades espinela se hallan presentes sólo como disolución sólida en una sola fase. Esto significa que para cualquier sistema dado, si debe conservarse una sola fase, los óxidos metálicos formadores de espinela soluta pueden añadirse a la espinela disolvente sólo hasta los límites de saturación permitidos por este sistema. Si  
15. entonces se añade más espinela soluta, se forma una disolución sólida en fase doble. La presencia de tales sistemas de fase doble o múltiple no destruye necesariamente la eficacia del pigmento de fase simple deseado, aunque se prefiere que el pigmento sea totalmente de fase simple. - - - - -  
20.

- Cuando se forma un pigmento de espinelas múltiples según la presente invención, una espinela domina o sobrevive para formar una estructura cristalina cúbica enfi-  
25.

trición. Ciertos puntos del cristal anfitrión son ocupados en  
tonces por los óxidos metálicos formadores de espinelas de  
otra u otras entidades espinela. Estas últimas, denominadas  
a veces en la presente espinelas segunda o tercera, pierden  
5. sus identidades y se convierten en parte de la estructura  
cristalina de la primera espinela. La espinela que sobrevi-  
ve como red cristalina cúbica, denominada aquí a veces como  
primera espinela, no está determinada como pudiera esperar-  
se por hallarse presente en una cantidad predominante. Aun-  
10. que no se ha hallado aún un hecho absoluto, todos los tra-  
bajos realizados hasta la fecha indican que la espinela que  
se convierte en el cristal anfitrión es usualmente la que  
tiene la constante de red mayor o la más grande, esto es la  
longitud de una cara de su estructura cúbica, designada  
15. usualmente como  $a_0$  y medida en angstroms. - - - - -

Realmente, puede demostrarse por difracción de ra-  
yos X que en disoluciones sólidas de los presentes pigmen-  
tos la red del cristal anfitrión puede sufrir una ligera ex-  
pansión de la red cuando se añaden los óxidos metálicos for-  
20. madores de espinelas aunque ello no es necesario. En cual-  
quier caso, la red cristalina del cristal anfitrión permane-  
ce igual o disminuye ligeramente cuando se añaden los óxi-  
dos metálicos. Esto es contrario a lo que podría esperarse  
basándose en la ley de Vegard. Por ejemplo, si se mezclan  
25.  $Mg_2SiO_4$  y  $CoAl_2O_4$  en proporciones del orden de 0% a 100%  
para cada espinela, según la ley de Vegard, la red media de

los cristales de la mezcla es representada por una relación lineal recta que conecta la constante de red de cada espínela por sí sola. Sin embargo, nada de esto ocurre en las disoluciones sólidas de las presentes espínelas múltiples. La difracción de rayos X de la disolución sólida demuestra que la constante de red de  $M_2CoFe_3O_8$  no sólo queda substancialmente igual sino que aumenta ligeramente cuando la estructura cúbica de esta espínela se expande debido a los óxidos metálicos de espínelas añadidos dentro de la estructura cristalina. Sin embargo la red sólo puede expandirse hasta cierto punto. Este aumento de la constante de red prosigue hasta que la primera espínela ( $M_2CoFe_3O_8$ ) no puede ya aceptar los óxidos metálicos de una segunda espínela. En resumen, la primera espínela se satura con la segunda. En este momento, la disolución sólida no es ya una sola fase sino que se separa en una doble fase. Un diagrama de difracción de rayos X de la doble fase demuestra ahora la existencia de dos redes cristalinas, a saber una red correspondiente a la espínela anfítrón saturada y una correspondiente, en general, a la segunda espínela formada a partir de los óxidos metálicos formadores de espínelas. La espínela anfítrón saturada representa un ejemplo de la presente invención.

Según ello, la estructura cristalina cúbica de espínela de la disolución sólida de la presente invención tiene normalmente una constante de red por lo menos substancial

mente igual a la constante de red de la estructura de red cristalina de la espinela primera o anfitrión, considerada sola. Si bien, como se ha indicado, los presentes pigmentos son preferentemente de fase única, los pigmentos pueden también contener inevitablemente algo de doble fase, especialmente si se utilizan proporciones próximas a los límites de saturación. Si bien puede utilizarse algo de la indicada  $fg$  se doble sin perder las ventajas de la invención, la inclusión de una fase doble tiende a reducir el brillo de los colores de los pigmentos e imparte un tono sucio más bien deslavado. Tales pigmentos siguen siendo útiles. Desde luego, algunas aplicaciones de pigmentos requieren un tono menos brillante. Por regla general, la primera espinela se satura con una segunda espinela añadida cuando su relación molar alcanza 1:1, respectivamente. - - - - -

5.

10.

15.

Para ilustrar la constante de red fija o relativamente fija de un pigmento de los presentes, si se combina 0,2 mol de  $Li_2MgTi_3O_8$ , que tiene una constante de red de 8,37 con 0,8 mol de  $CoAl_2O_4$ , que tiene una constante de red de 8,1, incluso aunque la última espinela se halla presente en mayor cantidad, se forma un pigmento de espinela doble, de una sola fase, que tiene una constante de 8,385 en que la primera espinela es la red cristalina anfitrión. También, si se combina un mol de  $Li_4Ti_5O_{12}$ , que tiene una constante de red de 8,4, un mol de  $CoAl_2O_4$ , que tiene una constante de red de 8,1, y un mol de  $MgU_2O_4$ , que tiene una constante

20.

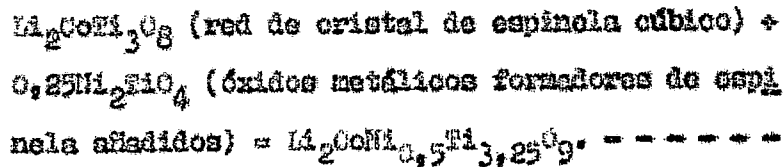
25.

de red de 3,2 para formar un pigmento de una sola fase como se ha descrito aquí, la constante de red de la disolución sólida resultante es la de la espinela que tiene la mayor constante de red, a saber 3,4. - - - - -

5. Teniendo en cuenta lo anterior, pueden percibirse claramente las diferencias de los pigmentos preparados según la presente invención con los de la técnica anterior. En trabajos anteriores con pigmentos de espinela se substituía en una estructura de cristal de espinela un ion metálico que ya estaba en ésta por otro. Así, como lo ejemplifica la mencionada patente US 3.424.551 concedida a Owen, en una espinela del tipo  $M_2CoTi_3O_8$ , la práctica ha sido substituir parte o todo el cobalto. Como ejemplo, medio mol de níquel podía substituir a medio mol de cobalto, formando un pigmento de espinela que tenía la fórmula  $M_2(Co_{0,5}Ni_{0,5})Ti_3O_8$  o menos de la mitad de un mol tal como 0,2 mol de zinc podía substituir al cobalto, formando un pigmento de espinela que tenía la fórmula  $M_2(Co_{0,8}Zn_{0,2})Ti_3O_8$ . - - - -
- 10.
- 15.
20. Como otro ejemplo, en la espinela  $Zn_2TiO_4$ , la práctica anterior substituía al zinc, tal como medio mol de cobalto y medio mol de níquel por mol de zinc, para formar un pigmento de espinela que tenía la fórmula  $Zn(Co_{0,5}Ni_{0,5})TiO_4$ . En casos como estos, el número de iones que quedan del metal original más el número de iones del metal substituyente es igual al número de iones del metal original
- 25.

contenidos inicialmente en la fórmula. - - - - -

5. En contraposición, un pigmento preparado según la presente invención es una combinación o adición de dos o más espinelas y no una sustitución, como se ilustra por medio de la siguiente ecuación: - - - - -



10. Otro ejemplo de la formación de los pigmentos según la presente invención es la ecuación: - - - - -



Se observará que se presentan subíndices decimales cuando se combinan entidades espinela en proporciones distintas de las equimolares. - - - - -

15. Los mejores pigmentos son los que contienen litio y especialmente aquéllos en los que la espinela anfitrión contiene litio. Una clase preferida de pigmentos son disoluciones sólidas de espinela que tienen  $Li_2MTi_3O_8$  como espinela anfitrión en que M es un ion metálico que tiene una valencia de dos. Otros ejemplos de los pigmentos preferidos, basados en tal anfitrión, son  $Li_4CoAl_2Li_5O_{16}$  y  $Li_2Co_2Al_2Li_3O_{12}$ . - - - - -

Las Figuras 1 a 7 son diagramas triaxiales de la composición de siete de los pigmentos preferidos. Las composiciones se dan en porcentaje molar. En todas las figuras, la espinela anfiriada ha sido indicada en el vértice superior del triángulo y las otras dos espinelas (obtenidas de óxidos formadores de espinelas o de componentes formadores de tales óxidos) están colocadas en los otros dos vértices. Así, la Figura 1 representa un pigmento de espinela doble que comprende de unos 25% a unos 90% de  $Li_4Ti_5O_{12}$  y de unos 10% a 75% de  $Co_2TiO_4$ ; otro pigmento de espinela doble que comprende de unos 45% a unos 90% de  $Li_4Ti_5O_{12}$  y de unos 10% a unos 55% de  $Ni_2TiO_4$ ; y un pigmento de espinela triple que comprende  $Li_4Ti_5O_{12}$ ,  $Co_2TiO_4$  y  $Ni_2TiO_4$  en todas las proporciones en que forman una disolución sólida de una sola fase como se representa por medio del área cerrada de la Figura 1. Las porciones de la Figura 1 de fuera del área cerrada, como en las otras figuras, representan sistemas de fase doble. - - - - -

La Figura 2 representa un pigmento de espinela doble que comprende de unos 40% a unos 95% de  $Li_2CoTi_3O_8$  y de unos 5% a unos 60% de  $Mg_2TiO_4$ ; otro pigmento de espinela doble que comprende de unos 75% a unos 95% de  $Li_2CoTi_3O_8$  y de unos 5% a unos 25% de  $Ni_2TiO_4$ ; y un pigmento de espinela triple que comprende  $Li_2CoTi_3O_8$ ,  $Mg_2TiO_4$  y  $Ni_2TiO_4$  en todas las proporciones en que forman una disolución sólida de una sola fase como se representa por medio del área cerrada de

la Figura 2. - - - - -

5. La Figura 3 representa un pigmento de espinela do-  
ble que comprende de unos 40% a unos 90% de  $Li_4Ti_5O_{12}$  y de  
unos 10% a unos 60% de  $Co_2TiO_4$ ; otro pigmento de espinela  
doble que comprende de unos 40% a unos 90% de  $Li_4Ti_5O_{12}$  y  
de unos 10% a unos 60% de  $CoAl_2O_4$ ; y un pigmento de espine-  
la triple que comprende  $Li_4Ti_5O_{12}$ ,  $Co_2TiO_4$  y  $CoAl_2O_4$  en to-  
das las proporciones en que forman una disolución sólida de  
una sola fase como se representa por medio del área cerrada  
10. de la Figura 3. - - - - -

15. La Figura 4 representa un pigmento de espinela do-  
ble que comprende de unos 60% a unos 95% de  $LiAlTiO_4$  y de  
unos 5% a unos 40% de  $CoAl_2O_4$ ; otro pigmento de espinela do-  
ble que comprende de unos 60% a unos 95% de  $LiAlTiO_4$  y de  
unos 5% a unos 40% de  $Mg_2TiO_4$ ; y un pigmento de espinela  
triple que comprende  $LiAlTiO_4$ ,  $CoAl_2O_4$  y  $Mg_2TiO_4$  en todas  
las proporciones en que forman una disolución sólida de una  
sola fase como se representa por medio del área cerrada de  
la Figura 4. - - - - -

20. La Figura 5 representa un pigmento de espinela do-  
ble que comprende de unos 70% a unos 95% de  $Li_2CoTi_3O_8$  y de  
unos 5% a unos 30% de  $Ni_2TiO_4$ ; otro pigmento de espinela do-  
ble que comprende de unos 30% a unos 95% de  $Li_2CoTi_3O_8$  y de  
unos 5% a unos 70% de  $CoAlCrO_4$ ; y un pigmento de espinela  
25. triple que comprende  $Li_2CoTi_3O_8$ ,  $Ni_2TiO_4$  y  $CoAlCrO_4$  en to-

das las proporciones en que forman una disolución sólida de una sola fase como se representa por medio del área cerrada de la Figura 5. - - - - -

5. La Figura 6 representa un pigmento de espinela do-  
ble que comprende de unos 40% a unos 95% de  $Al_2O_3$  y de  
unos 5% a unos 60% de  $CoAl_2O_4$ ; otro pigmento de espinela do-  
ble que comprende de unos 65% a unos 95% de  $Al_2O_3$  y de  
unos 5% a unos 35% de  $Ni_2TiO_4$ ; y un pigmento de espinela  
triple que comprende  $Al_2O_3$ ,  $CoAl_2O_4$  y  $Ni_2TiO_4$  en todas  
10. las proporciones en que forman una disolución sólida de una  
sola fase como se representa por medio del área cerrada de  
la Figura 6. - - - - -

15. La Figura 7 representa un pigmento de espinela  
doble que comprende de unos 40% a unos 95% de  $Mg_2TiO_4$  y de  
unos 5% a unos 60% de  $CoAl_2O_4$ ; otro pigmento de espinela do-  
ble que comprende de unos 65% a unos 95% de  $Mg_2TiO_4$  y de  
unos 5% a unos 35% de  $Ni_2TiO_4$ ; y un pigmento de espinela  
triple que comprende  $Mg_2TiO_4$ ,  $CoAl_2O_4$  y  $Ni_2TiO_4$  en todas  
20. las proporciones en que forman una disolución sólida de una  
sola fase como se representa por medio del área cerrada de  
la Figura 7. - - - - -

25. Los pigmentos se preparan formando una estructura  
de cristal cúbico de una primera espinela y disolviendo en-  
tonces dentro de esta estructura los óxidos metálicos forma-  
dores de espinelas de por lo menos una segunda espinela pa-

ra formar una disolución sólida de la red cristalina cúbica de espinela y los óxidos metálicos formadores de espinela. La primera espinela corresponde preferentemente a una de las cinco fórmulas anteriormente expuestas de espinela y los óxidos metálicos formadores de espinelas se hallan presentes en proporciones tales que correspondan preferentemente a una o más fórmulas diferentes del mismo grupo de fórmulas. La disolución sólida de las dos o más entidades espinela se forma por medio de una operación de calcinación y enfriamiento subsiguiente. - - - - -

5.  
10.

Preferentemente, la preparación de un pigmento de espinela múltiple comprende calcinar conjuntamente, a una temperatura de calcinación, una mezcla de por lo menos dos cargas diferentes de componentes formadores de espinela.

15.  
20.  
25.

Una carga sobrevive como estructura cristalina de la primera espinela y la otra carga define los óxidos metálicos formadores de espinela disueltos dentro de esta estructura. Sin embargo, es posible formar pigmentos calcinando conjuntamente, a una temperatura de calcinación, una estructura cristalina de espinela preformada preferentemente según una de las cinco fórmulas de espinela reveladas anteriormente y que define la primera espinela, y una carga de componentes formadores de espinela que son o se convierten en los óxidos metálicos formadores de espinelas que se disuelven dentro de esta estructura para formar la disolución sólida. Es también posible formar pigmentos por calcinación conjunta a

una temperatura de calcinación de dos estructuras cristali-  
nas de espinela preformadas que se adaptan preferentemente  
a dos espinelas diferentes de las cinco fórmulas de espine-  
la reveladas anteriormente. En cualquier caso, los materia-  
les son preferentemente mezclados de forma íntima antes de  
5. la calcinación. El mismo razonamiento se aplica a tres o  
más entidades espinela. - - - - -

Como norma, si se utiliza una espinela preformada,  
se emplea para formar la estructura cristalina cúbica arfi-  
trición y por ello se utiliza una espinela que tiene una cons-  
tante de red suficientemente grande para recibir otra enti-  
dad espinela. Sin embargo, especialmente cuando se calcinan  
conjuntamente cargas de dos espinelas preformadas, el siste-  
ma real que resulta finalmente está en gran manera determi-  
nado por los principios termodinámicos que favorecen el sig-  
10. tema de las presentes disoluciones sólidas que tiene el me-  
nor estado de energía. - - - - -

La temperatura de calcinación puede extenderse  
desde entre unos 750°C y la temperatura inmediatamente antes  
de la que se funden los materiales que se calcinan. En gene-  
ral, esta temperatura no sobrepasa usualmente unos 1.350°C.  
Los cristales se forman a temperaturas relativamente altas  
y antes de que se enfríe la masa calcinada. Queda poco o  
ningún residuo de la operación de calcinación, especialmen-  
te si las cantidades cargadas para la calcinación lo son en  
20. cantidades respectivas adecuadas según las cinco fórmulas de  
25.

espinela demás anteriormente. Si se desea, pueden incluirse fundentes cerámicos normales en la carga para la calcinación a fin de hacer bajar la temperatura de calcinación requerida. Tales fundentes comprenden nitrato sódico, sulfato cálcico, óxido de boro, fluoruro sódico, fluoruro potásico y similares. - - - - -

Como se ha indicado por medio de las cinco fórmulas anteriormente reveladas, la primera espinela y la segunda o las demás espinelas añadidas son compuestos de óxidos metálicos que se combinan en las presentes disoluciones sólidas en proporciones adecuadas para formar espinelas. Si bien es posible preparar los pigmentos de espinelas múltiples directamente a partir de óxidos metálicos como materia  
10. les de partida, la práctica preferida es utilizar otros compuestos metálicos que se convierten en la forma óxido por  
15. calor. Estos otros compuestos metálicos incluyen los hidróxidos y las sales de ácido de los metales utilizados, tales como nitratos, sulfatos, sulfuros, carbonatos, acetatos y similares. Los compuestos que se convierten en óxidos cuando se calientan en presencia de agua, por ejemplo cloruro  
20. de titanio, pueden emplearse también como materiales de partida para la calcinación. Tal como se utiliza aquí y en las reivindicaciones, la expresión "componentes formadores de espinelas" y sus formas derivadas significan el óxido metálico mismo o un compuesto metálico capaz de ser convertido  
25. por calor al estado óxido para formar los óxidos metálicos

formadores de espinelas. - - - - -

- Se comprenderá que pueden hallarse presentes cantidades mínimas de otros ingredientes en los pigmentos preparados según esta invención, tales como diluyentes, impurezas u otros aditivos, sin perder las ventajas de la presente invención. Tales diluyentes y similares pueden incluir cualquier óxido metálico que de lo contrario pudiera no hallarse presente en una de las espinelas de los pigmentos de espinelas múltiples. Normalmente puede hallarse presente un diluyente, impureza u otro aditivo en una cantidad de hasta unos 5% en peso del pigmento sin afectar seriamente el color y en algunos casos pueden proporcionar incluso un destacado deseado. El diluyente o material similar puede hallarse presente en el pigmento de dos formas: puede estar ya sea mezclado físicamente con la espinela fuera de la estructura del cristal o el diluyente puede penetrar en la misma red, ya sea intersticialmente o sustitucionalmente. - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Los siguientes ejemplos están destinados sólo a ilustrar la invención y no deben entenderse como limitativos de las reivindicaciones. - - - - -
- 20.

EJEMPLO 1

Este ejemplo tipifica la preparación de una espinela múltiple según la presente invención. Se molió en un mortero, con acetona, una mezcla compuesta por 0,74 gramo

(0,01 mol) de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 1,18 gramos (0,01 mol) de  $\text{CoSO}_4$ , 2,60 gramos (0,0325 mol) de  $\text{TiO}_2$  y 0,59 gramo (0,005 mol) de  $\text{NiO}$ , se secó y luego se coció durante 1 hora a  $950^\circ\text{C}$  al aire. El residuo se molió de nuevo en acetona y se recoció durante otra hora a  $950^\circ\text{C}$  al aire para garantizar un buen mezclado. - - - - -

Un análisis de difracción de rayos X del pigmento azul-verde resultante demostró una estructura de espinela cúbica de una sola fase y en disolución sólida. En la disolución sólida la estructura de espinela cúbica era la espinela anfitrión,  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ , y los óxidos metálicos formadores de espinela que definían la segunda espinela eran  $\text{NiO}$  y  $\text{TiO}_2$ . - - - - -

EJEMPLOS 2 A 17

La Tabla A proporciona 16 ejemplos adicionales de espinelas múltiples, todas las cuales se prepararon por calcinación de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1. La Tabla A proporciona una identificación del cristal de espinela anfitrión y la espinela aditivo para cada ejemplo, así como el porcentaje molar relativo de cada una en el pigmento formado y las constantes de red para el anfitrión, el aditivo y el pigmento. La constante de red de por lo menos la disolución sólida de pigmento se obtuvo por difracción de rayos X. Cuando la espinela anfitrión y la espinela adi-

tivo se combinan en una cantidad equimolar, esto es una relación molar de 1:1, la fórmula del pigmento de espinela doble resultante es simplemente la adición de los iones metálicos de las dos espinelas implicadas. Cuando la espinela anfiterión y la espinela editivo se combinan en una cantidad distinta de la equimolar, la Tabla A indica la fórmula de la espinela doble resultante con subíndices decimales. - -

5.

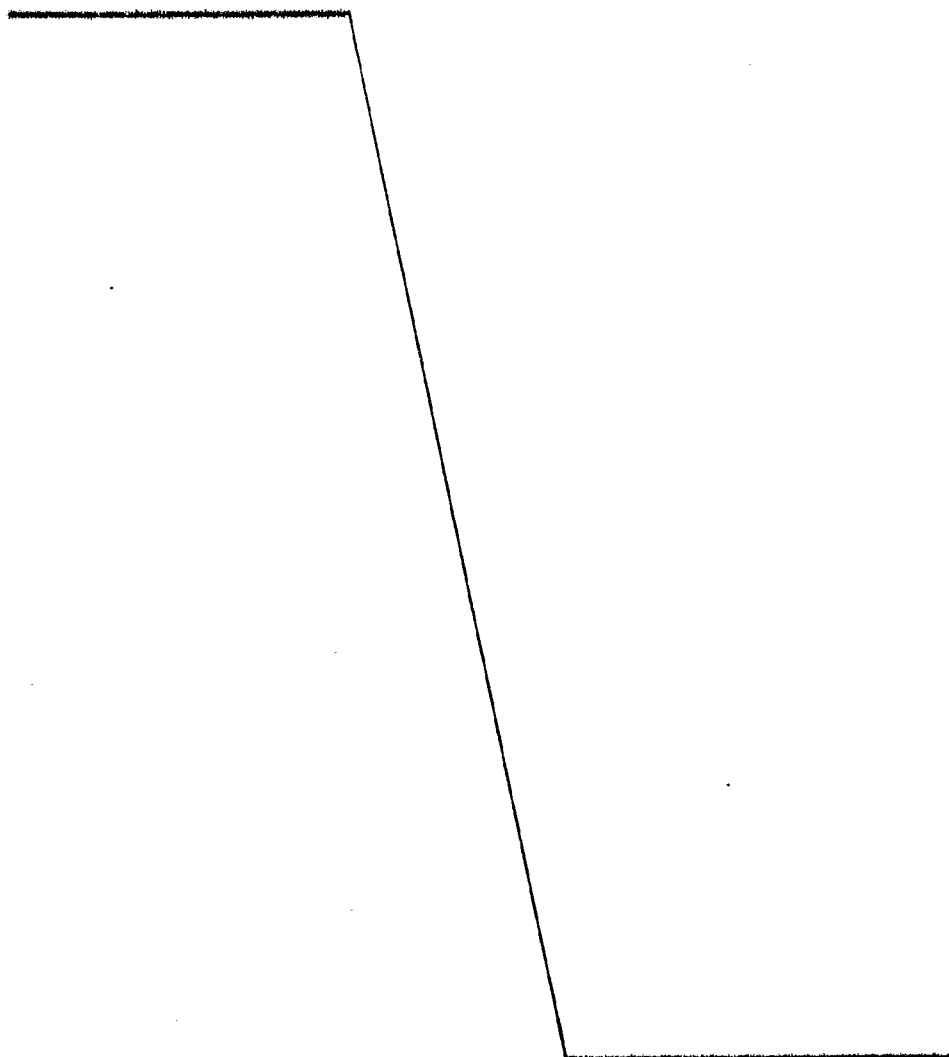


TABLA A

EJEMPLOS 2 a 17

Composiciones de espinelas dobles

Ejemplo	Pigmento en disolución sólida		Cristal anfitrión		% molar de pigmento	Aditivo		% molar de pigmento
	Fórmula	Med. cristalina, Å	Fórmula	Med. cristalina, Å		Fórmula	Med. cristalina, Å	
2	$\text{Li}_2\text{CoNi}_0,5\text{Ti}_3,25\text{O}_9$	8,38	$\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$	8,39	80,0	$\text{Ni}_2\text{TiO}_4$	8,40	20,0
3	$\text{Li}_4\text{CoAl}_2\text{Ti}_5\text{O}_{16}$	8,38	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	8,41	50,0	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	8,10	50,0
4	$\text{Li}_2\text{MgCo}_0,5\text{CrTi}_3\text{O}_{10}$	8,37	$\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$	8,38	66,66	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	8,30	33,33
5	$\text{Li}_2\text{NiCo}_0,5\text{Ti}_3,25\text{O}_9$	8,38	$\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$	8,40	80,0	$\text{Co}_2\text{TiO}_4$	8,40	20,0
6	$\text{Li}_2\text{Co}_1,25\text{Cd}_0,25\text{Ti}_3,25\text{O}_9$	8,40	$\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$	8,39	80,0	$\text{CoCoTiO}_4$	8,47	20,0
7	$\text{LiAl}_7\text{CoO}_{12}$	8,10	$\text{LiAl}_5\text{O}_8$	7,93	50,0	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	8,10	50,0
8	$\text{LiAl}_5\text{Co}_2\text{TiO}_{12}$	8,10	$\text{LiAl}_5\text{O}_8$	7,93	50,0	$\text{Co}_2\text{TiO}_4$	8,40	50,0
9	$\text{Li}_2\text{ZnCoCr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	8,39	$\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$	8,40	50,0	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	8,30	50,0
10	$\text{Li}_4\text{Co}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	8,40	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	8,41	50,0	$\text{Co}_2\text{TiO}_4$	8,40	50,0
11	$\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{MgFe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	8,38	$\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$	8,40	50,0	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	8,39	50,0
12	$\text{Li}_1,6\text{Nb}_0,4\text{CoNi}_0,5\text{Ti}_3,25\text{O}_9$	8,40	$\text{Li}_1,6\text{Nb}_0,4\text{CoTi}_3\text{O}_8$	8,40	80,0	$\text{Ni}_2\text{TiO}_4$	8,40	20,0
13	$\text{Zn}_2\text{Li}_2\text{CoTi}_4\text{O}_{12}$	8,49	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4$	8,47	50,0	$\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$	8,38	50,0
14	$\text{Mg}_2\text{Li}_2\text{CoTi}_4\text{O}_{12}$	8,44	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4$	8,44	50,0	$\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$	8,38	50,0
15	$\text{Li}_2\text{Co}_2\text{Al}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	8,40	$\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$	8,39	50,0	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	8,10	50,0
16	$\text{Li}_2\text{MgCoAl}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	8,40	$\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$	8,38	50,0	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	8,10	50,0
17	$\text{Li}_2\text{MgCo}_2\text{Al}_4\text{Ti}_3\text{O}_{16}$	8,40	$\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$	8,38	33,3	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	8,10	66,7

La Tabla A contiene ejemplos de las cinco fórmulas ejemplificativas de las espinelas descritas previamente que pueden incorporarse en los presentes pigmentos. Por ejemplo, las espinelas aditivas de los Ejemplos 3, 7 y 11 corresponden a la Fórmula 1; las espinelas aditivas de los Ejemplos 2, 5 y 6 corresponden a la Fórmula 2; las espinelas anfitrión de los Ejemplos 7 y 8 corresponden a la Fórmula 3; las espinelas anfitrión de los Ejemplos 3 y 10 corresponden a la Fórmula 4; y las espinelas anfitrión de los Ejemplos 2, 4, 5 y 16 corresponden a la Fórmula 5. - - - -

Para los ejemplos de los pigmentos de espinelas basados en tres entidades espinela se hace referencia a las áreas triaxiales de las Figuras 1 a 7. - - - - -

EJEMPLO 18

15. Este ejemplo ilustra la utilización de una espinela preformada y de una carga de óxidos metálicos formadores de espinelas en la preparación de una disolución sólida de espinela doble según la presente invención. Una espinela,  $\text{Al}_2\text{ScTi}_3\text{O}_8$ , que representa la espinela preformada se mezcló y se molió con  $\text{NiO}$  y  $\text{TiO}_2$ , que representan los óxidos formadores de espinelas, en una relación molar de 1:0,5:0,25, respectivamente. Entonces la mezcla se calcinó a 970°C durante tres horas. Se obtuvo una espinela correspondiente en fórmula y estructura a la del Ejemplo 2 de la Tabla A. - -

EJEMPLO 19

Este ejemplo ilustra la utilización de dos espinelas preformadas en la preparación de una disolución sólida de espínela doble según la presente invención. Las dos espinelas preformadas utilizadas fueron  $\text{Al}_2\text{COFe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Se calcinó una mezcla molida que contenía cantidades equimolares de estas espinelas a  $970^\circ\text{C}$  durante tres horas. Se obtuvo una espínela correspondiente en fórmula y estructura a la del Ejemplo 15 de la Tabla A. - - - - -

10. Se siguen de manera similar el proceso de los Ejemplos 18 y 19 cuando se constituyen pigmentos con tres o más entidades espínela. - - - - -

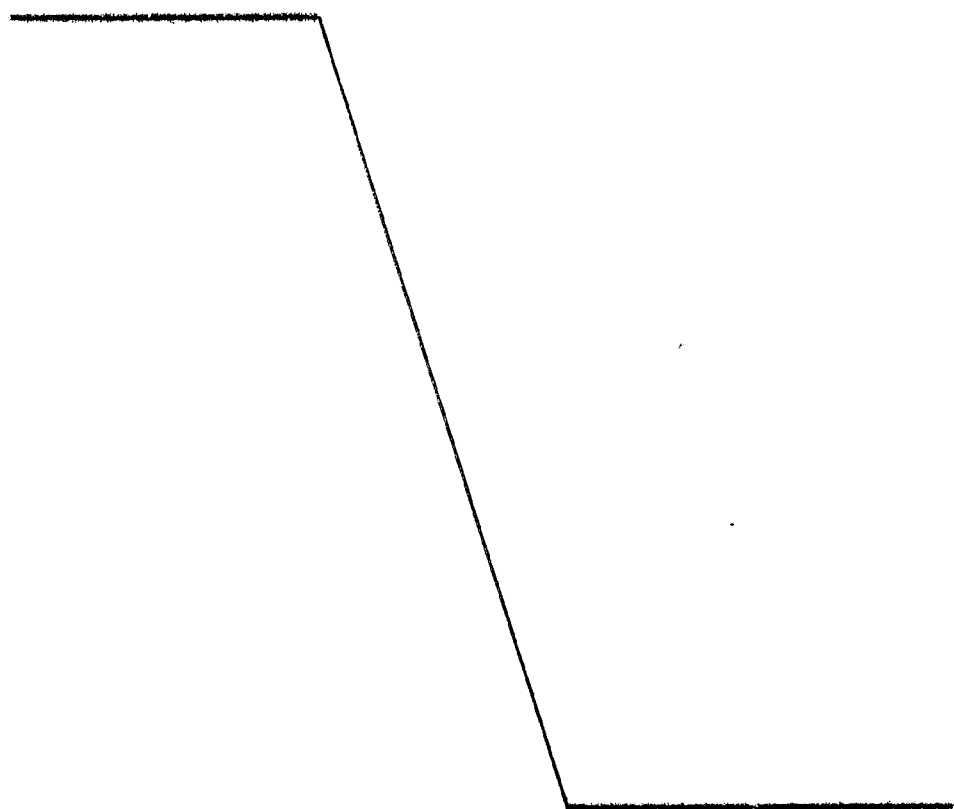
Una razón por la cual la cantidad de óxidos metálicos formadores de espinelas añadidos puede variar tan ampliamente con respecto a la cantidad de la primera espínela es que frecuentemente se necesitan sólo pequeñas cantidades para obtener los colores finales deseados. Por ejemplo, si una espínela cúbica anfitrón es de color amarillo puede ser necesaria sólo una cantidad relativamente pequeña de una espínela añadida para obtener un atractivo y brillante color chartreuse. En general, las cantidades necesarias de espinelas añadidas y en algún grado el tipo necesario de aditivo espínela pueden determinarse como resultado de la presente invención con una precisión casi de computadora.

25. Se puede determinar la longitud de onda de respuesta neces

ria y entonces incorporar la espinele aditiva que varía la longitud de cada dala de la espinele anfitrión hasta la longitud de cada dala. - - - - -

5. Aunque en lo anterior se describen realizaciones actualmente preferidas de la presente invención se sobreentiende que ésta puede ponerse en práctica de otras formas, dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones. - -

10. A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar pigmentos inorgánicos con espinelas múltiples, caracterizado porque comprende de formar una estructura de cristal cúbico de una primera espinela, disolver dentro de dicha estructura óxidos metálicos formadores de espinelas, de por lo menos una segunda espinela para formar una disolución sólida de una sola fase en todas las proporciones de dicho cristal cúbico de espinela y dichos óxidos metálicos formadores de espinelas de dicha por lo menos segunda espinela, correspondiendo dicha primera espinela a una de las siguientes fórmulas y hallándose presentes dichos óxidos metálicos formadores de espinelas en proporciones entre sí tales que correspondan a una diferente de las siguientes fórmulas: - - - - -



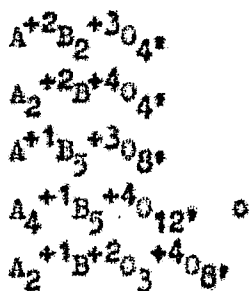
20. en que A, B y C son iones de metales que tienen una valencia indicada por los exponentes asociados para cada fórmula y en que cada uno de A, B y C de los óxidos metálicos formadores de espinelas tiene un radio iónico no mayor de unos 1,1 angstroms. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende formar una estructura de cristal cúbico de una primera espinela, disolver dentro de dicha estructura óxidos metálicos formadores de espinelas de una o más de una segunda y de una tercera espinelas para formar una disolución sólida de una sola fase de dicha primera espinela y de una o más de dichas segunda y tercera espinelas, correspondiendo dicha primera espinela a una de las siguientes fórmulas y hallándose presente dichos óxidos metálicos formadores de espinelas de dichas espinelas segunda y tercera en proporciones entre sí tales que cada espinela corresponda a una diferente de las siguientes fórmulas:

5.

10.

15.



20.

en que A, B y C son iones de metales que tienen una valencia indicada por los exponentes asociados para cada fórmula y en que cada uno de A, B y C de los óxidos metálicos formadores de espinelas tiene un radio iónico no mayor de unos 1,1 angstroms. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque A es un metal monovalente elegido del

grupo formado por Li, Na, K y Ag o un ion de metal bivalente elegido del grupo formado por Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Cd; B es un ion de metal bivalente elegido del grupo formado por Mg, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Zn y Cd o un ion de metal trivalente elegido del grupo formado por Al, Cr, Fe, Ga, In, La y V o un ion de metal tetravalente elegido del grupo formado por Si, Sn, Mn, V, Sb y Ge; y C es un ion de metal tetravalente elegido del grupo formado por Ti, Sn, Mn, V, Si y Ge, siempre que la carga positiva de valencia total de los iones metálicos de cualquiera de dichas fórmulas sea igual a la carga de valencia negativa total del oxígeno para mantener el estado eléctricamente neutro. - - - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha estructura de cristal de la primera espinela corresponde de manera general a la fórmula  $Li_2MnTi_3O_8$  en que M es un ion metálico que tiene una valencia de dos. - - - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha disolución sólida corresponde en general a la fórmula  $Li_2CoMn_{0,5}Ti_{3,25}O_9$ . - - - - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha disolución sólida corresponde en general a la fórmula  $Li_4CoAl_2Ti_5O_{16}$ . - - - - -

7.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-

racterizado porque dicha disolución sólida corresponde en general a la fórmula  $Li_2Co_2Al_2Ti_3O_{12}$ .

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha etapa de formación comprende calcinar conjuntamente, a una temperatura de calcinación, por lo menos dos cargas diferentes de componentes formadores de espinelas, sobreviviendo una de las cargas como dicha estructura de red de cristal de la primera espínela y definiendo por lo menos una de las cargas óxidos metálicos formadores de espinelas disueltos dentro de dicha estructura de red.
- 10.

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha etapa de formación comprende calcinar conjuntamente, a una temperatura de calcinación, una estructura de cristal de espínela, que se adapta a una de las fórmulas dadas en la reivindicación 2 y que sobrevive como dicha primera espínela, y por lo menos otra carga de los componentes formadores de espinelas convertibles en óxidos metálicos formadores de espinelas que son disueltos dentro de dicha estructura para formar dicha disolución sólida.

20. 10.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha etapa de formación comprende calcinar conjuntamente, a una temperatura de calcinación, por lo menos dos estructuras de cristal de espínela que se adaptan a dos fórmulas diferentes de las dadas en la reivindicación

2, sobreviviendo una de dichas estructuras de espinela como dicha primera espinela y definiendo la otra o las otras estructuras de espinela dichos óxidos metálicos formadores de espinelas disueltos dentro de la estructura de la primera espinela. - - - - -

5.

11.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha etapa de formación comprende calentar a una temperatura de dentro del orden de unos 750°C a unos 1350°C. - - - - -

10.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho pigmento inorgánico comprende un porcentaje molar de unos 20% a unos 99% de dicha estructura de red de cristal de la primera espinela y de unos 1% a unos 80% de dichos óxidos metálicos formadores de espinelas. - - - - -

15.

13.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha estructura de red de cristal de la primera espinela corresponde a la fórmula  $A^{+1}B_5^{+3}O_8$ . - - -

20.

14.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha estructura de red de cristal de la primera espinela corresponde a la fórmula  $A_4^{+1}B_5^{+4}O_{12}$ . - -

15.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha estructura de red de cristal de la

primera espinela corresponde a la fórmula  $A_2^{+1}B^{+2}C_3^{+4}O_8$ . -

5. 16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en dicha disolución sólida dicha primera espinela sirve de espinela disolvente y contiene dentro de su cristal dichos óxidos metálicos formadores de espinelas como espinela soluto. - - - - -

10. 17.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por actuar de modo que se forma un pigmento de espinela triple que comprende  $M_4Ti_5O_{12}$  (anfiterión),  $Co_2TiO_4$  y  $Ni_2TiO_4$ , en todas las proporciones en que forman dicha disolución sólida. - - - - -

15. 18.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por actuar de modo que se forma un pigmento de espinela triple que comprende  $M_2CoTi_3O_8$  (anfiterión),  $Mg_2TiO_4$  y  $Ni_2TiO_4$ , en todas las proporciones en que forman dicha disolución sólida. - - - - -

20. 19.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por actuar de modo que se forma un pigmento de espinela triple que comprende  $M_4Ti_5O_{12}$  (anfiterión),  $Co_2TiO_4$  y  $CoAl_2O_4$ , en todas las proporciones en que forman dicha disolución sólida. - - - - -

20.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por actuar de modo que se forma un pigmento de

espinela triple que comprende  $\text{LiAlTi}_4$  (anfiterión),  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ , en todas las proporciones en que forman dicha disolución sólida. - - - - -

5. 21.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por actuar de modo que se forma un pigmento de espinela triple que comprende  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  (anfiterión),  $\text{Ni}_2\text{TiO}_4$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , en todas las proporciones en que forman dicha disolución sólida. - - - - -

10. 22.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por actuar de modo que se forma un pigmento de espinela triple que comprende  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  (anfiterión),  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_2\text{TiO}_4$ , en todas las proporciones en que forman dicha disolución sólida. - - - - -

15. 23.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por actuar de modo que se forma un pigmento de espinela triple que comprende  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  (anfiterión),  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_2\text{TiO}_4$ , en todas las proporciones en que forman dicha disolución sólida. - - - - -

20. 24.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PIGMENTOS INORGANICOS CON ESPINELAS MÚLTIPLES". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la

presente memoria que consta de treinta y ocho hojas, folia-  
das y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de tres  
láminas de dibujos que la ilustran.

MADRID 18 JUN. 1977  
RA. M. CURELL SUÑER

*J. M. C.*

*CO*  
1982.

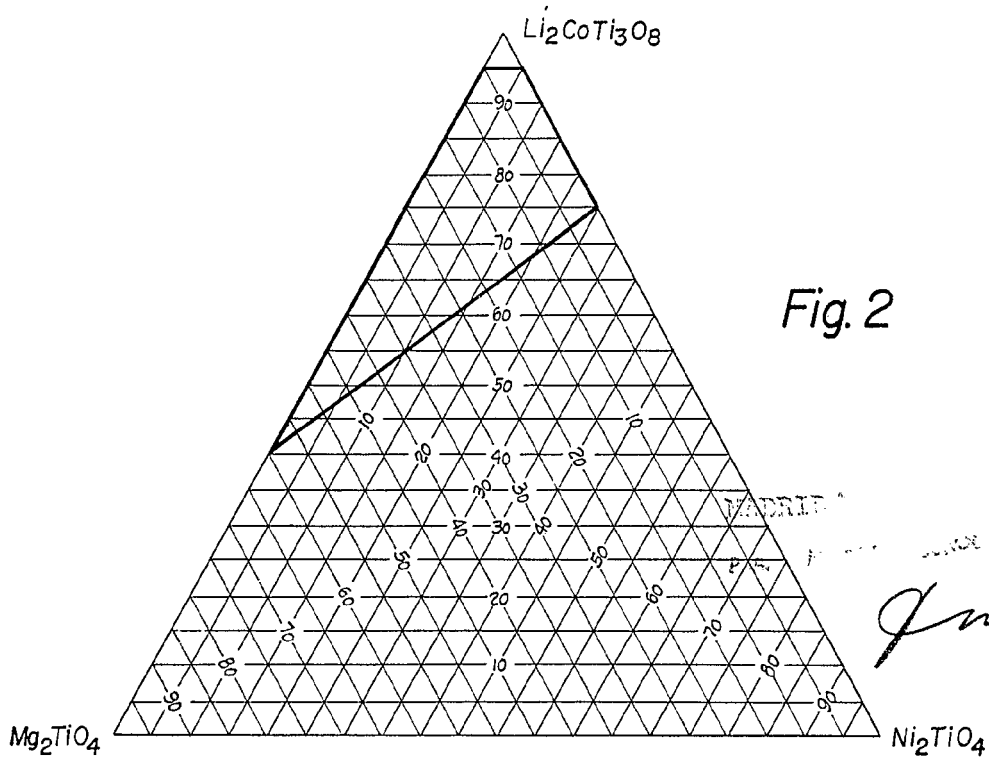
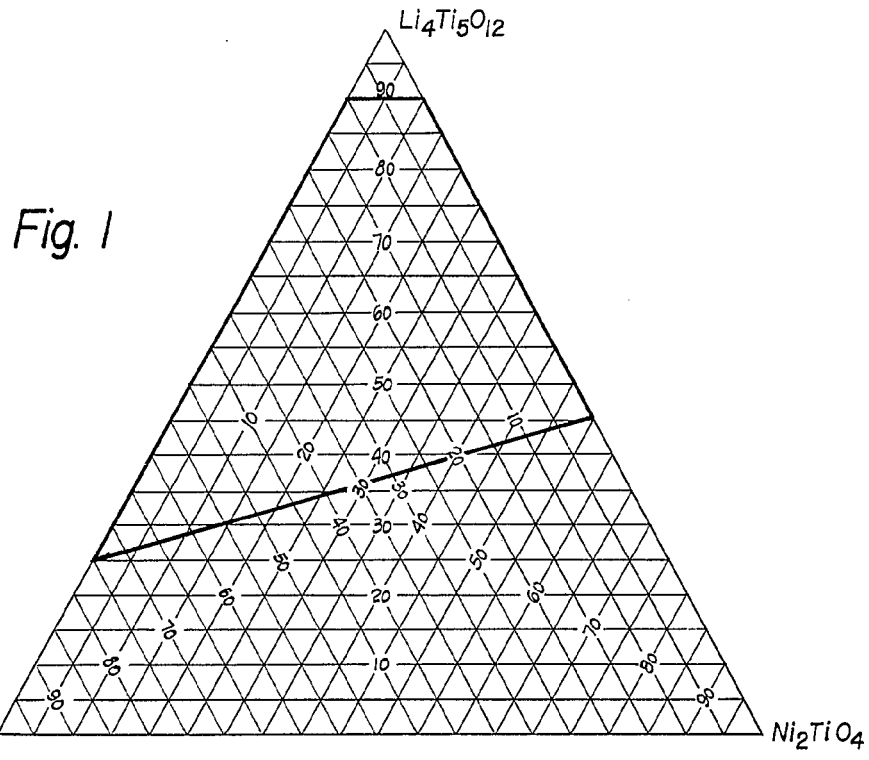


Fig. 3

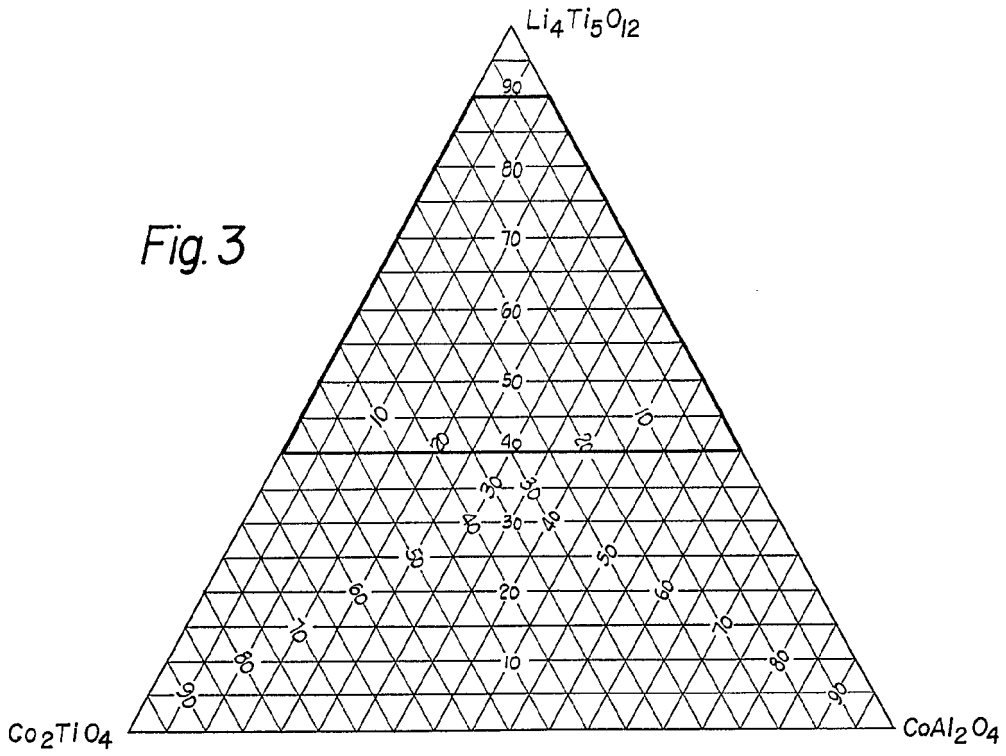
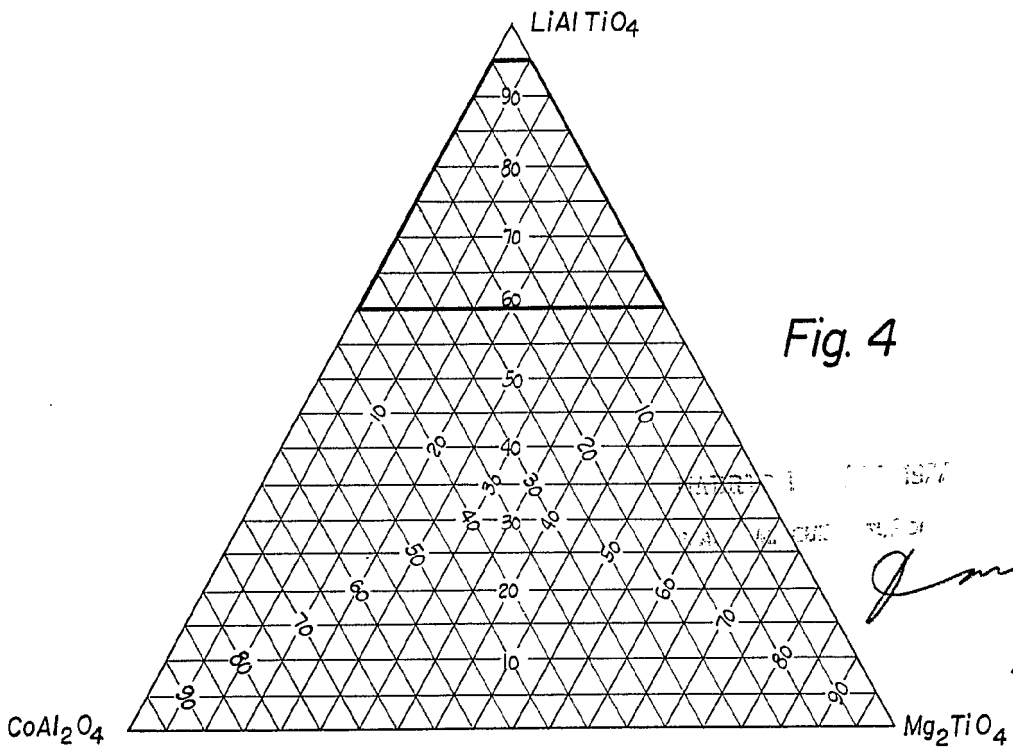
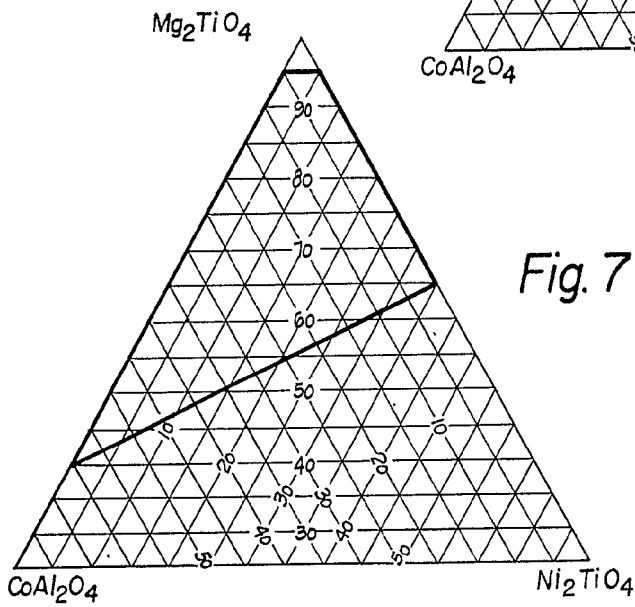
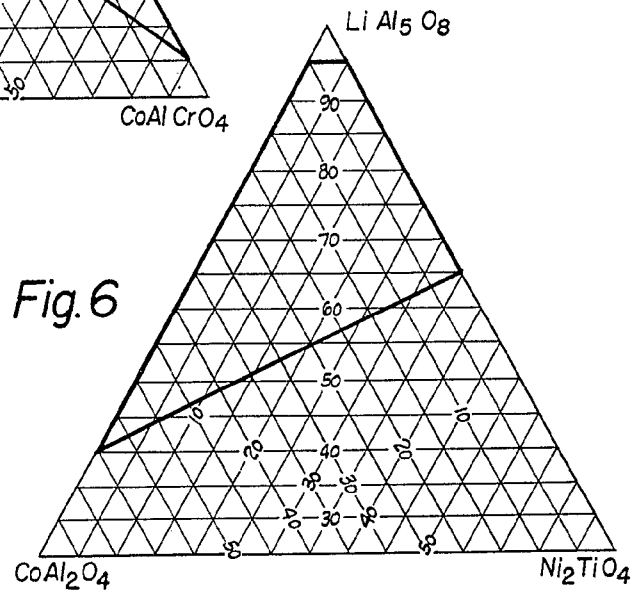
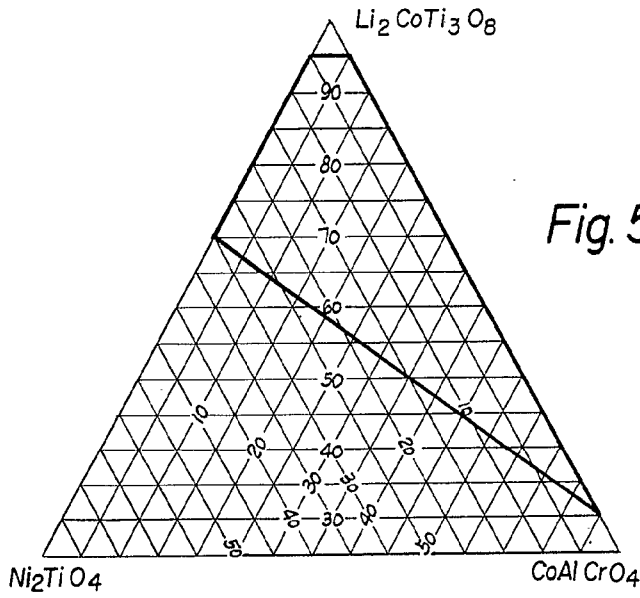


Fig. 4





MADRID

S.A.