

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 251**

51 Int. Cl.:
C01G 49/06 (2006.01)
C09C 1/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00125284 .0**
96 Fecha de presentación: **21.11.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1106577**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.06.2001**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE PIGMENTOS DE ÓXIDO DE HIERRO.**

30 Prioridad:
02.12.1999 DE 19958168

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2011

73 Titular/es:
LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
51369 LEVERKUSEN, DE

72 Inventor/es:
Etzenbach, Norbert, Dr. y
Bütje, Kai, Dr.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 369 251 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

Procedimiento para la fabricación de pigmentos de óxido de hierro

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de pigmentos rojos de óxido de hierro de pureza cromática así como a estos pigmentos y a su uso.

- 5 Por T.C. Patton, Pigment Handbook, vol.1, Nueva York 1988 se han dado a conocer cuatro procedimientos para la fabricación de pigmentos rojos de óxido de hierro. Además de esto por SHEN, Qing; SUN Fengzhi; Wujiyan Gongye 1997, (6), 5 – 6 (CH), Wujiyan Gongye Bianjib (CA 128:218378n) se ha dado a conocer un procedimiento en el que se hace actuar ácido nítrico diluido a temperatura elevada sobre hierro elemental. De este modo se forma una suspensión de gérmenes de hematita. Esta se estructura dando de modo conocido una suspensión de pigmento rojo, el pigmento se aísla de esta suspensión en caso de que se desee de modo conocido de por sí.

Los pigmentos rojos fabricados mediante este procedimiento presentan sin embargo una saturación cromática comparativamente baja y encuentran por consiguiente su utilización sobre todo en la industria de los materiales de construcción.

- 15 Por M. Ocaña, M.P. Morales, C. J. Serna, Journal of Colloid and Interface Science 1995, 171, 85-91 es conocida la formación de cristales de hematita por envejecimiento de disoluciones que contienen nitrato de hierro en ácido nítrico.

La publicación de patente EP0770647 da a conocer pigmentos rojos de óxido de hierro de pureza cromática con matices amarillos.

- 20 La presente invención se ha planteado por consiguiente el objetivo de proporcionar pigmentos rojos de óxido de hierro mejorados que presenten la ventaja de la preparativamente sencilla preparación de gérmenes descrita por Shen y col. pero sin embargo no el inconveniente de la insuficiente pureza cromática.

Se ha encontrado ahora que se cumplen las mayores exigencias del mercado a los pigmentos rojos de óxido de hierro manteniendo la temperatura de reacción de la formación de los gérmenes no como recomienda Shen y col. a 86°C, sino a más de 90°C.

- 25 Los pigmentos que pueden obtenerse a base de estos gérmenes muestran en el ensayo cromático una saturación cromática (°C) de más de 39 unidades CIELAB.

- 30 Es por consiguiente objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de pigmentos rojos de óxido de hierro en el que primeramente, por acción de ácido nítrico diluido sobre hierro elemental, preferiblemente granalla de hierro, con especial preferencia en forma de chapas, se genera una suspensión de gérmenes de hematita y a continuación los gérmenes así obtenidos en suspensión, de modo conocido de por sí, por reacción con sal de hierro(II) e hidróxido alcalino bajo la acción de gases con contenido de oxígeno o de hierro elemental, sal de hierro(II) y gases con contenido de oxígeno se estructuran dando una suspensión de pigmentos de hematita y el pigmento contenido en la suspensión dado el caso se aísla de modo conocido de por sí, que está caracterizado porque la temperatura de reacción en la acción del ácido nítrico diluido sobre el hierro elemental se encuentra entre 95°C y 99°C.

- 35 En una forma de realización preferida del procedimiento conforme a la invención para la preparación de la suspensión de gérmenes se hace reaccionar

- a) hierro elemental dispuesto en agua a una temperatura de reacción de 95°C a 99°C,
- b) con ácido nítrico de concentración de 2 a 6% en peso de HNO₃ en una
- c) relación molar de reacción Fe : HNO₃ de 1,5 a 16

- 40 Resulta una suspensión de gérmenes roja. Las partículas suspendidas están constituidas según un análisis de fases radiográfico exclusivamente por hematita.

- 45 La formación de pigmentos puede llevarse a cabo ventajosamente de dos maneras. O bien se añade a la suspensión de gérmenes hierro metálico y sal de hierro(II), se calienta a 70 a 100°C, preferiblemente a 75 a 90°C y se oxida con 0,2 a 50 l de aire por hora y litro de suspensión hasta alcanzar el tono cromático deseado, o bien la suspensión de gérmenes se calienta a 70 a 100°C, preferiblemente a 75 a 90°C, se dosifica sal de hierro(II) y solución alcalina y se oxida con 1 a 400 l de aire por hora y litro de suspensión hasta alcanzar el tono cromático deseado.

Tras separar la lejía salina, la pasta roja puede procesarse en suspensiones espesas o secarse y molerse dando un pigmento pulveriforme. Se obtienen pigmentos rojos de óxido de hierro blandos de pureza cromática. Mediante análisis

de fases radiográfico se detecta alfa-Fe₂O₃ (ASTM n°: 33.064).

Son otro objeto de la presente invención los pigmentos rojos de óxido de hierro que están caracterizados porque su saturación cromática C* en el ensayo cromático asciende a más de 39 unidades CIELAB, preferiblemente más de 40 unidades CIELAB.

5 Otro objeto de la invención es el uso de estos pigmentos para la coloración de hormigón y plásticos así como de tintas y pinturas así como los substratos así coloreados o recubiertos. Con especial preferencia se colorean con los pigmentos conforme a la invención hormigón y productos extruidos de plástico así como pinturas para automóviles. Por productos extruidos de plástico se entiende también conforme a la invención tóneres coloreados con estos pigmentos para procedimientos de impresión electromecánicos, a las tintas pertenecen tintas de dispersión pero también aquellas para impresoras de chorro de tinta.

Los pigmentos conforme a la invención pueden granularse de modo conocido de por sí y llevarse en esa forma a su aplicación.

15 El ensayo cromático de los pigmentos para aplicaciones en el sector de las pinturas se realizó en Alkydal® L 64 (Bayer AG, Leverkusen, DE; resina alquídica con 63% de aceite de linaza y 23% de anhídrido ftálico, a la que para aumentar la viscosidad se le ha añadido 5% de Luvotix® HT (Lehman & Voss)). La concentración en volumen del pigmento asciende al 10%.

La determinación de los datos CIELAB (norma DIN 6174) se realizó con un colorímetro con esfera de Ulbricht (condiciones de iluminación d/8°, tipo de luz normalizada C/2°) con inclusión de la reflexión superficial. Como medida de la pureza cromática de los pigmentos es válida la saturación cromática (C*).

20 **Ejemplos**

Ejemplo 1

25 Se disponen 1.773 g de chapa de hierro en 24 de agua bajo una corriente de nitrógeno de 300 l/h y se calienta a 95°C. Se añaden en el curso de una hora 1.445,1 g de ácido nítrico del 34,6% en peso. Se deja reaccionar todavía 30 minutos. Se forma una suspensión de gérmenes de hematita. Los gérmenes no se aíslan sino que se utiliza posteriormente tal como se forma.

Ejemplo comparativo 2

Se agitan a 200 rpm y se calientan a 70°C 685 g de chapa de Fe, 70 g de gérmenes de Fe₂O₃ (materia sólida) del ejemplo 1, 4 litros de agua y 175 g de FeCl₂ bajo una corriente de N₂ de 100 l/h. La corriente se reajusta a continuación a 100 l/h de aire y se mantiene durante 100 horas.

30 **Ejemplo comparativo 3**

Se disponen 0,26 mol de gérmenes de Fe₂O₃ (materia sólida) del ejemplo 1, 4,94 mmol de FeCl₂ y 6,3 litros de agua bajo una corriente de N₂ de 100 l/h y se calientan a 70°C. El valor del pH se ajusta en cinco minutos mediante sosa cáustica acuosa a 2,0 y se oxida a ese pH con 150 l/h de aire durante 15 horas.

Tabla 1	Valores absolutos en tono puro de color L 64			
Tipo de denominación	L*	a*	b*	C*
Ejemplo comparativo 2	42,2	30,6	26,9	40,8
Ejemplo comparativo 3	41,1	31,7	26,1	41,1
750799/1 ¹⁾	41,2	28,8	22,2	36,4
Bayferrox® 4100 ²⁾	39,7	29,6	23,7	37,9
1) Pigmento de hematita, producto comercial chino típico				
2) Bayferrox® 4100, pigmento de hematita, Bayer AG, Leverkusen, DE				

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de pigmentos rojos de óxido de hierro en el que primeramente, por acción de ácido nítrico diluido sobre hierro elemental se genera una suspensión de gérmenes de hematita y a continuación los gérmenes así obtenidos en suspensión, por reacción con sal de hierro(II) e hidróxido alcalino bajo la acción de gases con contenido de oxígeno o de hierro elemental, sal de hierro(II) y gases con contenido de oxígeno se estructuran dando una suspensión de pigmentos de hematita y el pigmento contenido en la suspensión dado el caso se aísla de modo conocido de por sí, caracterizado porque la temperatura de reacción en la acción del ácido nítrico diluido sobre el hierro elemental se encuentra entre 95°C y 99°C.
- 10 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración del ácido nítrico utilizado asciende a 2 a 6% en peso.
3. Procedimiento conforme a las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la relación molar de reacción Fe : HNO₃ asciende a 1,5 a 16.
4. Uso de los pigmentos fabricados conforme a las reivindicaciones 1 a 3 para la coloración de hormigón.
5. Uso de los pigmentos fabricados conforme a las reivindicaciones 1 a 3 para la coloración de plásticos.
- 15 6. Uso de los pigmentos fabricados conforme a las reivindicaciones 1 a 3 para la coloración de tintas y pinturas.