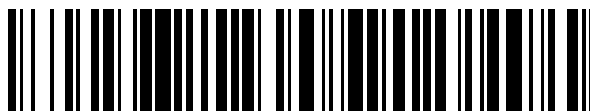


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 871**

51 Int. Cl.:  
**C09C 1/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01971338 .7**  
96 Fecha de presentación: **25.09.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1326927**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2003**

54 Título: **PIGMENTOS NEGROS DE ÓXIDO DE Fe-Cr CON TONALIDAD AZUL.**

30 Prioridad:  
**28.09.2000 US 672249**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.02.2012**

73 Titular/es:  
**BASF Catalysts LLC  
100 Campus Drive  
Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:  
**LOUCKA, William, Gerald;  
GALL, Mark, Edward y  
THOMAS, Jerome, David**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 373 871 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 negros de óxido de Fe-Cr con tonalidad azul

### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general a diversos aspectos relacionados con pigmentos negros con tonalidad azul que contienen hierro y cromo. En particular, la presente invención se refiere a pigmentos negros con tonalidad azul que tienen características de resistencia a la intemperie, a procedimientos de fabricación de los pigmentos negros con tonalidad azul, a plásticos y otros materiales que contienen los pigmentos negros con tonalidad azul, y a procedimientos de uso de los pigmentos negros con tonalidad azul.

### Antecedentes de la invención

10 El óxido de hierro se usa a menudo con otros componentes para fabricar pigmentos inorgánicos complejos de color negro (CICP). Un CICP es un pigmento fabricado calentando un número de óxidos metálicos diferentes. Las partículas relativamente grandes, gruesas y/o duras a menudo conducen a problemas en algunas aplicaciones de CICP.

15 Las partículas grandes, gruesas y/o duras de CICP pueden emplearse en sustancias tales como hormigón. Sin embargo, las partículas de CICP usadas para colorear revestimientos, plásticos, lacas y resinas sintéticas típicamente están sometidas a una erosión intensiva. Las desventajas asociadas con la erosión intensiva incluyen la formación indeseable de polvo, dificultades a la hora de medir las partículas de CICP erosionadas y dificultades para deshacerse de las partículas de CICP erosionadas.

20 Además, para que las partículas de CICP usadas para colorear revestimientos, plásticos, lacas y resinas sintéticas, se requiere estabilidad a alta temperatura, puesto que estos materiales a menudo se procesan o exponen a altas temperaturas. Como resultado, los pigmentos negros basados en  $Fe_3O_4$  no pueden usarse para colorear revestimientos, plásticos, lacas y resinas sintéticas. Esto es porque el  $Fe_3O_4$  se oxida a  $Fe_2O_3$  marrón o rojo a altas temperaturas, tal como por encima de 180 °C.

25 La mayoría de formulaciones de CICP negro tienen una o dos propiedades deseables, así como varias propiedades indeseables. Por ejemplo, algunos pigmentos negros son fuertes, aunque tienen malas características de resistencia a la intemperie, mala resistencia al calor, tonalidades indeseables de color marrón, rojo y/o amarillo, y/o son materiales de partida costosos. Específicamente, PBK 30 es fuertemente negro, pero es caro, puesto que contiene níquel. PBK 30 también tiene características de resistencia a la intemperie improbables.

30 Dadas estas circunstancias, cuando se emplea una formulación de CICP negro, debe aceptarse un compromiso sobre al menos una propiedad deseable. Hay por tanto una necesidad no satisfecha en la técnica de una formulación de CICP negro que tenga muchas propiedades deseables.

Los documentos EP-A-0867466, US-A-4205996, Su-A-1393810, JP-A-53081536 y Su-A-1551713 desvelan pigmentos negros que contienen óxidos de hierro y cromo.

### Sumario de la invención

35 La presente invención proporciona formulaciones de CICP negro que poseen una alta resistencia de pigmento, buenas características de resistencia a la intemperie, alta resistencia a temperatura y una tonalidad azul. Las formulaciones de CICP negro de la presente invención poseen muchas características deseables, minimizando de esta manera los compromisos requeridos típicamente cuando se selecciona un pigmento negro.

40 Un aspecto de la invención se refiere a una composición de pigmento negro con tonalidad azul como se define en la reivindicación 1. El pigmento contiene al menos óxido de hierro, cromo, siendo la proporción de hierro a cromo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1 en peso y óxido de manganeso.

45 Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un pigmento negro con tonalidad azul como se define en la reivindicación 9. El procedimiento implica combinar óxido de hierro, óxido de cromo y óxido de manganeso para formar una mezcla; calentar la mezcla hasta una temperatura de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1300 °C durante un tiempo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas; y opcionalmente agitar la mezcla calentada para proporcionar el pigmento negro con tonalidad azul.

Otro aspecto más de la invención se refiere a una composición de plástico que contiene un material plástico y una composición de pigmento negro con tonalidad azul que contiene al menos óxido de hierro, óxido de cromo y óxido de manganeso.

### Breve sumario de los dibujos

50 La Figura 1 muestra una curva de reflectancia IR para un pigmento PBR 30 convencional.

La Figura 2 muestra una curva de reflectancia IR para un pigmento negro fabricado de acuerdo con un aspecto de la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

5 La presente invención proporciona pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul, que poseen al menos una alta resistencia de pigmento, buenas características de resistencia a la intemperie, alta resistencia a temperatura, son estables durante la manipulación, estables a la oxidación y altamente dispersables.

10 Los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul contienen al menos tres componentes; en concreto, óxido de hierro, óxido de cromo y óxido de manganeso. Los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul contienen opcionalmente otros componentes, tales como un mineralizador. El óxido de hierro y el óxido de cromo forman una estructura cristalina representada típicamente por la fórmula  $[\text{Fe,Cr}]_2\text{O}_3$ , que corresponde a un pigmento PBR 29, en el que la estructura cristalina contiene más hierro que cromo. Los pigmentos PBR 29 generalmente tienen un tono marrón o un tono negro con tonalidad marrón. Sin embargo, los pigmentos de hierro-cromo de la presente invención, inesperadamente, tienen un tono negro con tonalidad azul deseable.

15 El óxido de hierro de los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul contribuye a la resistencia del pigmento. El óxido de hierro principalmente contiene óxido de hierro amarillo; es decir,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  o  $\text{FeOOH}$  (óxido de hierro (III) hidratado). Las formas de óxido de hierro amarillo incluyen  $\alpha\text{-FeOOH}$  y  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Otras formas de óxido de hierro, que pueden usarse además de óxido de hierro amarillo incluyen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (óxido de hierro (II, III) conocido también como  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (óxido de hierro (III), incluyendo  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y/o  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Los óxidos de hierro están disponibles en el mercado y/o pueden fabricarse a partir de precursores de óxido de hierro.

20 Aunque no es necesario, se prefiere emplear óxido de hierro, o precursores de óxido de hierro, que tienen un tamaño de partícula relativamente pequeño. Por ejemplo, se emplea óxido de hierro que tiene un tamaño de partícula medio (en peso) de aproximadamente  $5 \mu\text{m}$  o menor. En otra realización, se emplea óxido de hierro que tiene un tamaño de partícula medio (en peso) de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  o menor.

25 En una realización, los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul de la presente invención contienen de aproximadamente el 40% a aproximadamente el 90% en peso de óxido de hierro. En otra realización, el pigmento de hierro-cromo negro con tonalidad azul contiene de aproximadamente el 45% a aproximadamente el 80% en peso de óxido de hierro. En otra realización más, el pigmento de hierro-cromo negro con tonalidad azul contiene de aproximadamente el 50% a aproximadamente el 75% de óxido de hierro.

30 El óxido de cromo de los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul contribuye a la resistencia del pigmento. El óxido de cromo contiene principalmente  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (óxido de cromo (III)), aunque puede contener también óxido de cromo (VI). El óxido de cromo está disponible en el mercado y/o puede estar fabricado a partir de precursores de óxido de cromo. Los precursores de óxido de cromo incluyen acetato de cromo, bromuro de cromo, cloruro de cromo, fluoruro de cromo, nitrato de cromo y sulfato de cromo.

35 Aunque no es necesario, se prefiere emplear óxido de cromo o precursores de óxido de cromo que tengan un tamaño de partícula relativamente pequeño. Por ejemplo, se emplea óxido de cromo que tiene un tamaño de partícula medio (en peso) de aproximadamente  $5 \mu\text{m}$  o menor. En otra realización, se emplea óxido de cromo que tiene un tamaño de partícula medio (en peso) de aproximadamente  $2 \mu\text{m}$  o menor.

40 En una realización, los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul de la presente invención contienen de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 60% en peso de óxido de cromo. En otra realización, el pigmento de hierro-cromo negro con tonalidad azul contiene de aproximadamente el 20% a aproximadamente el 55% en peso de óxido de cromo. En otra realización más, el pigmento de hierro-cromo negro con tonalidad azul contiene de aproximadamente el 25% a aproximadamente el 50% en peso de óxido de cromo.

45 En algunos casos, la proporción de hierro a cromo en el pigmento resultante está dentro de un intervalo adecuado para maximizar la resistencia del color y/o mantener la estructura del cristal indicativa de un pigmento PBR 29. Esta estructura del cristal está representada por la fórmula  $[\text{Fe,Cr}]_2\text{O}_3$ . Esta estructura está determinada/confirmada usando difracción de rayos X. En relación con esto, en una realización, la proporción de hierro a cromo es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1 en peso (que corresponde también a las cantidades de óxido de hierro y óxido de cromo combinadas inicialmente). En otra realización, la proporción de hierro a cromo es de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 4:1 en peso. En otra realización más, la proporción de hierro a cromo es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 3,5:1 en peso. En la mayoría de las realizaciones, en los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul hay más hierro que cromo.

55 El pigmento de PBR 29 de la presente invención tiene una estructura cristalina que es diferente de la estructura cristalina de los pigmentos PBR 35, que tienen una estructura de espinela. Los pigmentos PBR 35 tienen una estructura representada por la fórmula  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  o  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Las estructuras de espinela tienen la fórmula general  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . El pigmento de tipo PBR 29 de la presente invención no tiene una estructura de espinela. El pigmento PBR

29 de la presente invención tiene una estructura cristalina que es diferente de la estructura cristalina de los pigmentos PG 17 que tienen una estructura de hematita. Los pigmentos PG 17 tienen una estructura representada por la fórmula  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . El pigmento de tipo PBR 29 de la presente invención no tiene una estructura de hematita.

5 El óxido de manganeso de los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul contribuye a la resistencia y el color azul del pigmento. El dióxido de manganeso contiene principalmente dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ). El óxido de manganeso puede contener también óxido mangánico ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), óxido manganoso ( $\text{MnO}$ ),  $\text{MnOOH}$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Los óxidos de manganeso están disponibles en el mercado y/o pueden fabricarse a partir de precursores de óxido de manganeso. Los precursores de óxido de manganeso incluyen acetato de manganeso, bromuro de manganeso, carbonato de manganeso, cloruro de manganeso, fluoruro de manganeso, yoduro de manganeso, nitrato de manganeso y sulfato de manganeso. Aunque el óxido de manganeso esté incorporado en los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul de la presente invención, no se obtiene una estructura de espinela y/o una estructura de hematita.

10 Aunque no es necesario, se prefiere emplear óxido de manganeso o precursores de óxido de manganeso que tengan un tamaño de partícula relativamente pequeño. Por ejemplo, se emplea óxido de manganeso que tiene un tamaño de partícula medio (en peso) de aproximadamente  $5\ \mu\text{m}$  o menor.

15 En una realización, los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul de la presente invención contienen de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 20% en peso de óxido de manganeso. En otra realización, el pigmento de hierro-cromo negro con tonalidad azul contiene de aproximadamente el 0,5% a aproximadamente el 10% en peso de óxido de manganeso. En otra realización más, el pigmento de hierro-cromo negro con tonalidad azul contiene de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 5% en peso de óxido de manganeso.

20 Los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul del mineralizador opcional pueden contribuir a la resistencia del pigmento, inducir cambios de color minoritarios en el pigmento y/o reducir la temperatura de calentamiento requerida para fabricar el pigmento. Los mineralizadores incluyen fluoruros metálicos, cloruros metálicos y sulfatos metálicos. Los ejemplos específicos de mineralizadores incluyen  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , y  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$  y similares. Esos compuestos están disponibles en el mercado y/o pueden fabricarse usando procedimientos conocidos en la técnica.

25 En una realización, los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul de la presente invención contienen opcionalmente de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 10% en peso de un mineralizador. En otra realización, el pigmento de hierro-cromo negro con tonalidad azul contiene opcionalmente de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 5% en peso de un mineralizador. En otra realización más, el pigmento de hierro-cromo negro con tonalidad azul contiene opcionalmente de aproximadamente el 0,5% a aproximadamente el 2% en peso de un mineralizador. En aún otra realización más, el pigmento de hierro-cromo negro con tonalidad azul consiste básicamente en óxido de hierro, óxido de cromo, óxido de manganeso y opcionalmente un mineralizador tal como fluoruro de bario.

30 En algunos casos, la proporción de óxido de hierro a mineralizador, tal como fluoruro de bario, está dentro de un intervalo adecuado para maximizar la resistencia del color. En relación con esto, en una realización, la proporción de óxido de hierro a mineralizador es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 70:1 en peso. En otra realización, la proporción de óxido de hierro a mineralizador es de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 50:1 en peso.

35 Los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul de la presente invención pueden contener opcionalmente adicionalmente, al menos, un material inorgánico. Dichos materiales inorgánicos incluyen dióxido de titanio, dióxido de silicio, óxido de boro y sales tales como cloruro sódico u otras sales de metal alcalino. Cuando están presentes, estos materiales inorgánicos complementarios están presentes de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 10% en peso.

40 En una realización los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul de la presente invención no contienen cobalto. En otra realización, los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul consisten básicamente en óxido de hierro, óxido de cromo y óxido de manganeso. En otra realización más los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul de la presente invención no contienen níquel.

45 En una realización, los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul de la presente invención contienen adicionalmente, al menos, un aglutinante y un dispersante. En dichas realizaciones el aglutinante y/o dispersante están presentes en una cantidad de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 2% en peso. En otra realización, los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul de la presente invención no contienen un aglutinante y/o dispersante (un pigmento sin dispersante, un pigmento sin aglutinante o un pigmento sin dispersante/aglutinante).

50 En términos generales, los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul de la presente invención se fabrican combinando los tres componentes requeridos y uno o más ingredientes opcionales para formar una mezcla, calentando la mezcla y reduciendo el tamaño de partícula del polvo resultante, si fuera necesario, para un uso final dado.

Opcionalmente, después de combinar al menos el óxido de hierro, óxido de cromo, óxido de manganeso y uno o más ingredientes opcionales para formar una mezcla, la mezcla se combina. La combinación o mezcla se realiza por cualquier medio adecuado, incluyendo el uso de una agitadora, usando una mezcladora Waring y similares. La combinación promueve la formación de una mezcla uniforme.

5 La mezcla de componentes se calienta después para formar una solución sólida en forma de un polvo. En una realización preferida, la mezcla de componentes se calienta hasta una temperatura de calcinación para formar la solución sólida de un polvo. La atmósfera durante el calentamiento típicamente es de aire, aunque puede emplearse también una atmósfera rica en oxígeno (que contiene más de aproximadamente el 21% en peso de oxígeno) o una atmósfera de gas inerte. Los gases inertes incluyen nitrógeno, helio, neón, argón y xenón.

10 Durante el calentamiento, el pigmento negro con tonalidad azul se forma inicialmente y sustancialmente todos los precursores de óxido, si estuvieran presentes, se convierten a sus óxidos correspondientes. La pérdida durante la ignición (LOI) es una medida de la cantidad relativa de una sustancia que se convierte en su óxido correspondiente durante la calcinación. La LOI de las formulaciones de CICIP de acuerdo con la presente invención típicamente es de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 20% en peso. En otra realización, la LOI de las formulaciones de CICIP de acuerdo con la presente invención es típicamente de aproximadamente el 2% a aproximadamente el 15% en peso.

El calentamiento se realiza usando cualquier aparato adecuado conocido en la técnica, tal como un horno rotario, un horno de túnel, un calcinador rotatorio, un calcinador vertical, un ciclón de alta temperatura y similares. La temperatura para calentamiento generalmente es de 700 °C a aproximadamente 1.300 °C. En otra realización, la temperatura de calcinación es de aproximadamente 800 °C a aproximadamente 1.100 °C. En otra realización, la temperatura de calcinación es de aproximadamente 850 °C a aproximadamente 1.050 °C. La mezcla se calienta durante un periodo de tiempo suficiente a la temperatura de calcinación para formar una solución sólida. En una realización, la mezcla se calienta de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas a la temperatura de calcinación. En otra realización, la formulación se calienta de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 horas a la temperatura de calcinación.

En una realización, la mezcla se pone en un aparato de calentamiento adecuado que está a la temperatura de calcinación. En otra realización, la mezcla se pone en un aparato de calentamiento adecuado y la temperatura se aumenta (de forma gradual) a la temperatura de calcinación. En esta realización, la temperatura se aumenta a la temperatura de calcinación durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas.

30 La composición de CICIP resultante, que típicamente está en forma de polvo, aún puede procesarse opcionalmente para reducir los tamaños de partícula o los intervalos de tamaño de partícula a tamaños más útiles o intervalos de tamaño más útiles. Puede utilizarse cualquier aparato adecuado normalmente usado para la agitación mecánica de los materiales sólidos, incluyendo pulverizadores, amoladoras, mezcladoras, cilindros rotatorios, tambores rotatorios, molinos de bolas, molinos de martillo, molinos de chorro, molinos de rodillo, molinos de disco y similares. En muchos casos, la aplicación de mezcla por cizalla o molienda por chorro es suficiente para dispersar y/o reducir los tamaños de partícula. En otros casos, pulverizar la composición tratada con calor es suficiente para dispersar y/o reducir los tamaños de partícula.

40 La composición de CICIP negro con tonalidad azul resultante contiene partículas que tienen un tamaño medio (en volumen) de aproximadamente 0,01 micrómetros a aproximadamente 3 micrómetros. En otra realización, la composición de CICIP negro con tonalidad azul contiene partículas que tienen un tamaño medio de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 2 micrómetros. En otra realización más, la composición de CICIP negro con tonalidad azul contiene partículas que tienen un tamaño medio de aproximadamente 0,25 micrómetros a aproximadamente 1 micrómetro.

45 En una realización, la composición de CICIP negro con tonalidad azul resultante contiene partículas que tienen una forma sustancialmente esférica de las partículas, y las características de flujo están notablemente mejoradas en comparación con las composiciones de pigmento negro convencionales. Como resultado de la forma sustancialmente esférica de las partículas, las partículas no tienden a aglomerarse o a agregarse. La reducción de la aglomeración y/o agregación conduce a niveles de residuos reducidos.

50 Los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul resultantes de la presente invención tienen una capacidad de absorción alta para luz visible. Esto se confirma mediante el valor de luminosidad/oscuridad, normalmente representado por L\*. El valor de luminosidad/oscuridad está determinado combinando 1,5 g de pigmento con 10 g de dióxido de titanio e incorporando la combinación en 100 g de policloruro de vinilo rígido para formar una placa, y ensayando la placa. Muchos pigmentos de negros disponibles en el mercado tienen valores L\* por encima de 50 y menores de 60 s, tal como de 58 a 62. En una realización, los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul de la presente invención tienen valores L\* de aproximadamente 56 o menor. En otra realización, los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul tienen valores de L\* de aproximadamente 55 o menor. En otra realización, los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul tienen valores L\* de aproximadamente 54 o menor.

Los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul resultantes de la presente invención tienen una tonalidad

azul. La tonalidad azul se mide normalmente por valores  $b^*$ , en los que un valor positivo indica un matiz marrón y un valor negativo indica un matiz azul. La tonalidad azul se determina combinando 1,5 g de pigmento con 10 g de dióxido de titanio e incorporando la combinación en 100 g de policloruro de vinilo rígido para formar una placa, y ensayando la placa. En una realización, los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul de la presente invención tienen valores  $b^*$  de aproximadamente -1 o menor (significando menor más negativo, en el sentido de que -1,5 es menor de -1). En otra realización, los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul tienen valores  $b^*$  de aproximadamente -2 o menor. En otra realización más, los pigmentos de hierro-cromo negros con tonalidad azul tienen valores  $b^*$  de aproximadamente -2,5 o menor.

Las composiciones de CICP negro con tonalidad azul de acuerdo con la presente invención pueden incorporarse en cualquier material que requiera color. Los ejemplos de materiales en los que las composiciones de CICP negro con tonalidad azul pueden incorporarse incluyen pinturas, revestimientos, tintas, cintas, plásticos, fibras, cerámicos, hormigón, morteros y similares. Los ejemplos específicos de tintas incluyen tintas de impresión y lacas, y los ejemplos específicos de plásticos incluyen materiales termoplásticos y termoestables, resinas naturales y resinas sintéticas, poliestireno y sus polímeros mixtos, poliolefinas, en particular polietileno y polipropileno, compuestos poliacrílicos, compuestos de polivinilo, por ejemplo policloruro de vinilo, polifluoruro de vinilo, polivinil acetal, alcohol polivinílico y acetato de polivinilo, poliésteres y caucho y también filamentos fabricados de viscosa y éteres de celulosa, éteres de celulosa, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, poliésteres, por ejemplo poliglicol tereftalatos y poliacrilonitrilo.

Véase, por ejemplo, con respecto a la tinta: R.H. Leach, editor, *The Printing Ink Manual*, Cuarta Edición, Van Nostrand Reinhold (International) Co. Ltd., Londres (1988), particularmente las páginas 282-591; con respecto a pinturas: C.H. Hare, *Protective Coatings*, Technology Publishing Co., Pittsburgh (1994), particularmente las páginas 63-288; y con respecto a plásticos: T. G. Webber, *Coloring of Plastics*, John Wiley & Sons, Nueva York (1979), particularmente las páginas 79-204. Las referencias anteriores se incorporan por la presente como referencia en el presente documento por sus enseñanzas de composiciones de tinta, pintura y plástico, formulaciones y vehículos en los que las composiciones de CICP negro con tonalidad azul de la presente invención pueden usarse, incluyendo cantidades de colorantes.

Especialmente cuando se incorporan en materiales de formación de película o fibra, tales como pinturas, revestimientos y plásticos, las composiciones de CICP negro con tonalidad azul de acuerdo con la presente invención presentan un color en negro fuerte y brillante, sin que se degrade la integridad y uniformidad de las películas, fibras y plásticos resultantes. Las composiciones de CICP negro con tonalidad azul que no degradan la integridad y uniformidad de las películas, fibras y plásticos resultantes pueden ser tan finas como  $76,2 \mu\text{m}$  e incluso aproximadamente  $50,8 \mu\text{m}$ .

Cuando se incorporan en plásticos, especialmente en compuestos de polivinilo y poliolefinas, las composiciones de CICP negro con tonalidad azul de acuerdo con la presente invención no solo presentan un color negro fuerte y brillante, sino que también presentan excelentes características de resistencia a la intemperie. Como resultado, los plásticos que contienen las composiciones de CICP negro con tonalidad azul pueden emplearse ventajosamente en usos de exterior u otros entornos duros.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención. A menos que se indique de otra manera en los siguientes ejemplos y en cualquier otro punto de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, todas las partes y porcentajes están en peso, todas las temperaturas están en grados centígrados y la presión está a o cerca de presión la atmosférica.

#### Ejemplo 1

18 g de óxido de cromo, 26 g de óxido de hierro amarillo, 0,45 g de fluoruro de bario y 1,5 g de dióxido de manganeso se combinan y mezclan para formar una mezcla uniforme. La mezcla se calienta después a una temperatura de  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas. Después de la calcinación, la mezcla se muele por chorro para proporcionar un pigmento negro con tonalidad azul.

#### Ejemplo 2

18 g de óxido de cromo, 29 g de óxido de hierro amarillo, 0,25 g de fluoruro de bario y 1,5 g de dióxido de manganeso se combinan y mezclan para formar una mezcla uniforme. La mezcla se calienta después a una temperatura de  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas. Después de la calcinación, la mezcla se muele por chorro para proporcionar un pigmento negro con tonalidad azul.

#### Ejemplo 3

18 g de óxido de cromo, 29 g de óxido de hierro amarillo, 0,45 g de fluoruro de bario y 1,5 g de dióxido de manganeso se combinan y mezclan para formar una mezcla uniforme. La mezcla se calienta después a una temperatura de  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas. Después de la calcinación, la mezcla se muele por chorro para proporcionar un pigmento negro con tonalidad azul.

Ejemplo 4

18 g de óxido de cromo, 29 g de óxido de hierro amarillo, 0,25 g de fluoruro de bario y 1,5 g de dióxido de manganeso se combinan y mezclan para formar una mezcla uniforme. La mezcla se calienta después a una temperatura de 1050 °C durante 3 horas. Después de la calcinación, la mezcla se muele por chorro para proporcionar un pigmento negro con tonalidad azul.

Ejemplo 5

18 g de óxido de cromo, 31 g de óxido de hierro amarillo, 0,45 g de fluoruro de bario y 1,5 g de dióxido de manganeso se combinan y mezclan para formar una mezcla uniforme. La mezcla se calienta después a una temperatura de 1050 °C durante 3 horas. Después de la calcinación, la mezcla se muele por chorro para proporcionar un pigmento negro con tonalidad azul.

Ejemplo 6

198 g de óxido de cromo, 319 g de óxido de hierro amarillo, 4,95 g de fluoruro de bario y 16,5 g de dióxido de manganeso se combinan y mezclan para formar una mezcla uniforme. La mezcla se calienta después a una temperatura de 1050 °C durante 3 horas. Después de la calcinación, la mezcla se muele por chorro para proporcionar un pigmento negro con tonalidad azul.

Ejemplo 7

24,7 g de óxido de cromo, 72,2 g de óxido de hierro amarillo, 3,1 g de dióxido de manganeso se combinan y mezclan para formar una mezcla uniforme. La mezcla se calienta después a una temperatura de 970 °C durante 3,5 horas. Después de la calcinación, la mezcla se pulveriza para proporcionar un pigmento negro con tonalidad azul.

La curva de reflectancia infrarroja (IR) es una indicación/predicción de las características de resistencia a la intemperie de un plástico que contiene un pigmento dado. Las curvas de reflectancia IR de dos pigmentos negros, un pigmento de acuerdo con la presente invención y un pigmento convencional. El pigmento de acuerdo con la presente invención se fabrica de acuerdo con el Ejemplo 6. El pigmento negro convencional se identifica como PBK 30, que contiene hierro, cromo, níquel y componentes de manganeso.

Las curvas de reflectancia IR se generan combinado 1,5 g de pigmento con 10 g de dióxido de titanio. La combinación se incorpora en 100 g de cloruro de polivinilo rígido para formar una placa. La placa se irradia después con luz y la reflectancia se mide como una función de la longitud de onda.

Las representaciones de curvas de reflectancia IR de dos pigmentos negros se muestran en las Figuras 1 y 2, en las que el % de reflectancia se presenta en el eje y, y la longitud de onda de la luz en nanómetros se representa en el eje x. La curva de reflectancia IR del pigmento de acuerdo con la presente invención, mostrada en la Figura 2, tiene valores de porcentaje de reflectancia notablemente mayores a las mismas longitudes de onda, en comparación con la curva de reflectancia IR del pigmento convencional, mostrada en la Figura 1. En consecuencia, el pigmento de acuerdo con la presente invención tiene mejores características de resistencia a la intemperie en comparación con el pigmento convencional (PBK 30).

Los valores L\*, valores ΔL\* con respecto a PBK30, valores b\* y valores Δb\* con respecto a PBK30 de algunos de los ejemplos y PBK 30 se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

Pigmento	L*	ΔL*	b*	Δb*
Ejemplo 1	53,16	-1,63	-2,76	-0,36
Ejemplo 2	53,78	-1,00	-2,99	-0,58
Ejemplo 3	53,14	-1,65	-2,88	-0,48
Ejemplo 4	53,21	-1,57	-2,99	-0,58
Ejemplo 5	52,98	-1,81	-2,70	-0,30
Ejemplo 6	53,62	-1,15	-2,98	-0,55
PBK 30	54,79		-2,41	

Aunque la invención se ha explicado respecto a ciertas realizaciones, debe entenderse que diversas modificaciones en la misma resultarán evidentes para los expertos en la materia tras la lectura de la memoria descriptiva. Por lo tanto, debe entenderse que la invención desvelada en el presente documento pretende cubrir dichas modificaciones que caen dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de pigmento negro con tonalidad azul que comprende:
  - de aproximadamente el 40% a aproximadamente el 90% en peso de óxido de hierro;
  - de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 60% en peso de óxido de cromo, teniendo la composición
  - 5 de pigmento negro con tonalidad azul una proporción de hierro a cromo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1 en peso; y
  - de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 20% en peso de óxido de manganeso,
 teniendo la composición de pigmento negro con tonalidad azul un valor L\* de aproximadamente 56 o menor y un valor b\* de aproximadamente -1 o menor.
- 10 2. La composición de pigmento negro con tonalidad azul de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende adicionalmente de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 10% en peso de al menos un mineralizador seleccionado entre el grupo que consiste en fluoruros metálicos, cloruros metálicos y sulfatos metálicos.
3. La composición de pigmento negro con tonalidad azul de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende adicionalmente de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 10% en peso de al menos un material
- 15 inorgánico seleccionado entre el grupo que consiste en dióxido de titanio, dióxido de silicio, óxido de boro y sales de metal alcalino.
4. La composición de pigmento negro con tonalidad azul de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende adicionalmente de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 2% en peso de al menos un aglutinante y un dispersante.
- 20 5. La composición de pigmento negro con tonalidad azul de acuerdo con la reivindicación 1, con la condición de que la composición no comprenda al menos un aglutinante y un dispersante.
6. La composición de pigmento negro con tonalidad azul de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende partículas que tienen un tamaño medio en volumen de aproximadamente 0,01 micrómetros a aproximadamente 3 micrómetros.
- 25 7. La composición de pigmento negro con tonalidad azul de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 10% en peso de al menos un mineralizador seleccionado entre el grupo que consiste en BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, NaF, KCl, KF, NH<sub>4</sub>Cl, BaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, NaCl, BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MoO<sub>3</sub> y MgSO<sub>4</sub>.
8. La composición de pigmento negro con tonalidad azul de acuerdo con la reivindicación 1, teniendo la composición
- 30 un valor L\* de aproximadamente 55 o menor y un valor b\* de aproximadamente -2 o menor.
9. Un procedimiento de fabricación de la composición de pigmento negro con tonalidad azul de la reivindicación 1, comprendiendo el procedimiento:
  - combinar de aproximadamente el 40% a aproximadamente el 90% en peso de óxido de hierro, de
  - aproximadamente el 10% a aproximadamente el 60% en peso de óxido de cromo y de aproximadamente el
  - 35 0,1% a aproximadamente el 20% en peso de óxido de manganeso para formar una mezcla;
  - calentar la mezcla a una temperatura de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1.300 °C durante un tiempo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas; y
  - agitar opcionalmente la mezcla calentada para proporcionar partículas de pigmento negro con tonalidad azul
  - 40 que tengan un tamaño medio en volumen de aproximadamente 0,01 micrómetros a aproximadamente 3 micrómetros.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el óxido de hierro comprende óxido de hierro (III) hidratado.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el óxido de manganeso comprende dióxido de manganeso.
- 45 12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el óxido de hierro, el óxido de cromo y el óxido de manganeso tienen individualmente un tamaño de partícula medio de aproximadamente 5 μm o menor.
13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la mezcla se calienta a una temperatura de aproximadamente 800 °C a aproximadamente 1.100 °C durante un tiempo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 4 horas.
- 50 14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el óxido de hierro y el óxido de cromo se combinan a una proporción de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 4:1.



15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que las partículas de pigmento negro con tonalidad azul tienen una estructura cristalina representada por  $[\text{Fe,Cr}]_2\text{O}_3$ .
16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la mezcla se combina antes del calentamiento.
- 5 17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la agitación de la mezcla calentada comprende pulverizar la mezcla calentada.
18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que agitar la mezcla calentada comprende molienda por chorro de la mezcla calentada.
19. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que las partículas de pigmento negras con tonalidad azul tienen un tamaño medio en volumen de aproximadamente 0,25 micrómetros a aproximadamente 1 micrómetro.
- 10 20. Una composición de pintura que comprende un vehículo de pintura y la composición de pigmento negro con tonalidad azul de la reivindicación 1.
21. Una composición de tinta que comprende un vehículo de tinta y la composición de pigmento negro con tonalidad azul de la reivindicación 1.
- 15 22. Una composición de plástico que comprende un material plástico y la composición de pigmento negro con tonalidad azul de la reivindicación 1.
23. Una composición de plástico de acuerdo con la reivindicación 22, en la que el material de plástico comprende al menos un material de plástico seleccionado entre el grupo que consiste en poliestireno, una poliolefina, un compuesto poliacrílico, un compuesto de polivinilo, un poliéster, éter de celulosa, éster de celulosa, poliamida, policarbonato, poliuretano y poliacrilonitrilo.

20

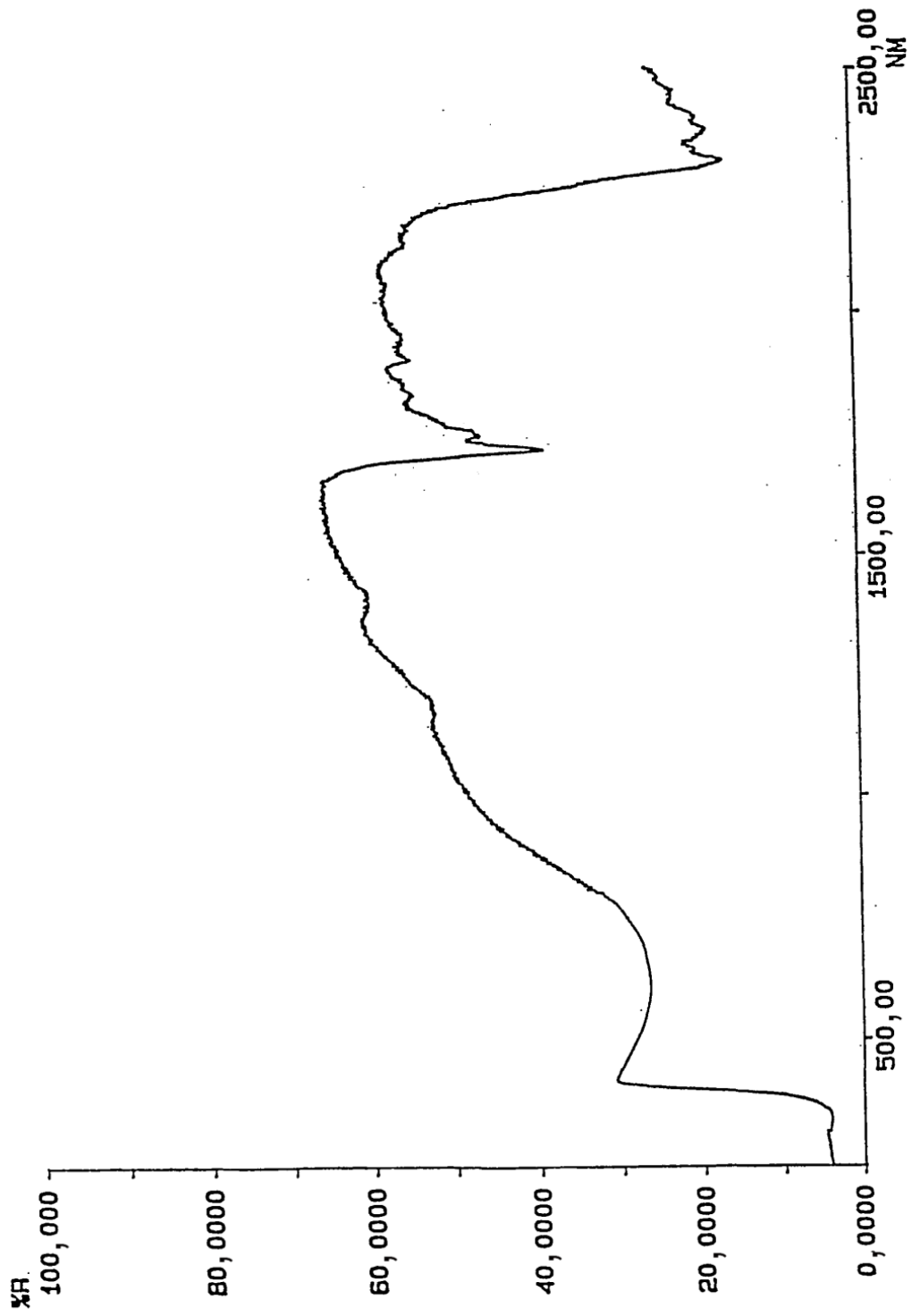


Fig.1

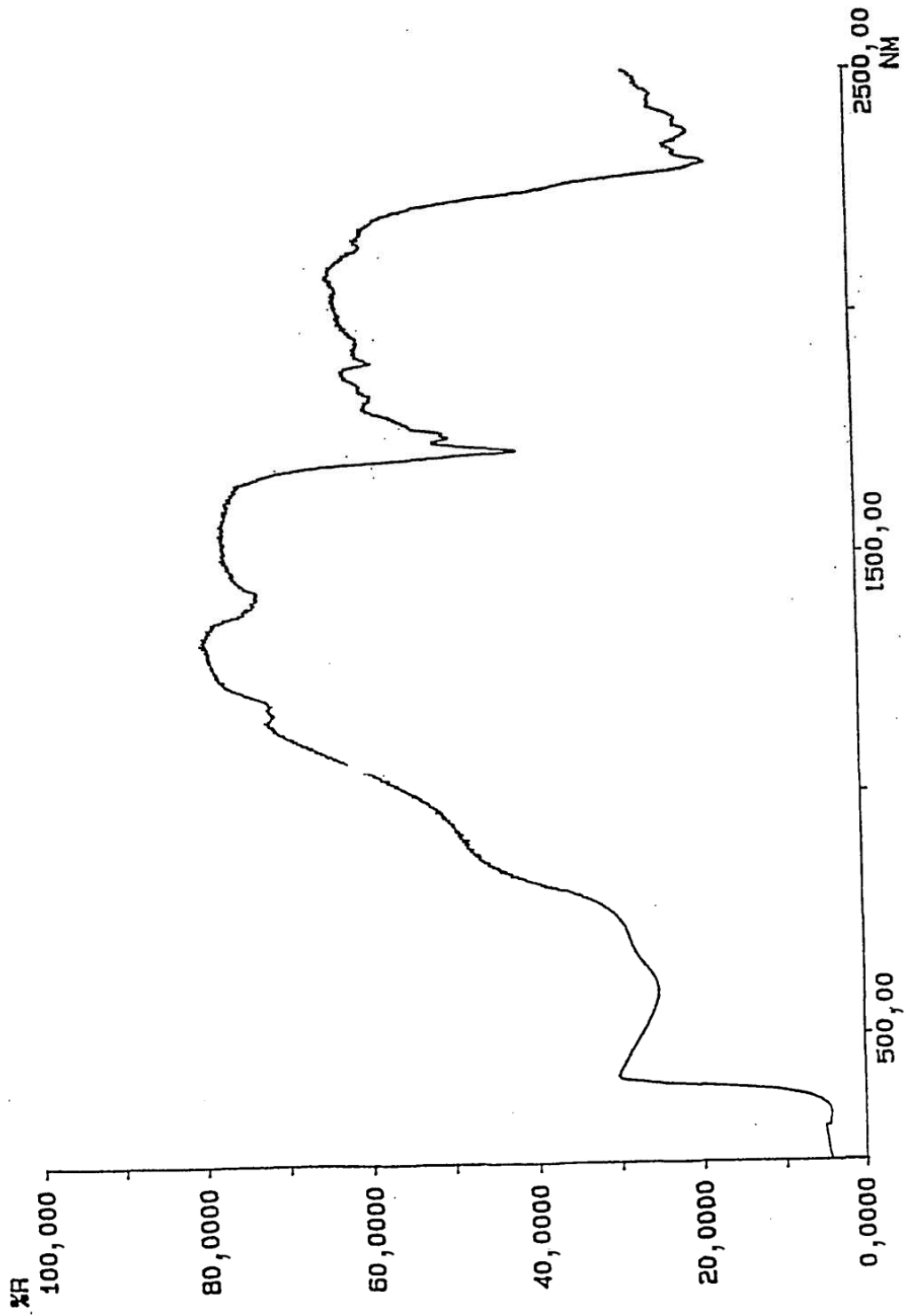


Fig. 2