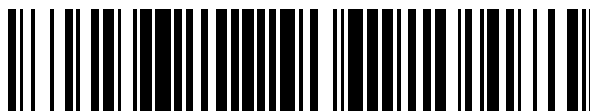


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 728**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05010096 .5**
96 Fecha de presentación: **10.05.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1605023**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.12.2005**

54 Título: **Pigmentos rojos de óxido de hierro de pureza cromática, que pueden dispersarse bien con alta estabilidad frente a la trituración**

30 Prioridad:
14.05.2004 DE 102004024013

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.10.2012

73 Titular/es:
LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
51369 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
ROSENHAHN, CARSTEN;
BUROW, WILFRIED y
SCHNEIDER, VOLKER

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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).

ES 2 389 728 T3

DESCRIPCIÓN

Pigmentos rojos de óxido de hierro de pureza cromática, que pueden dispersarse bien con alta estabilidad frente a la trituración

5 La presente invención se refiere a pigmentos rojos de óxido de hierro de pureza cromática, que pueden dispersarse bien con alta estabilidad frente a la trituración, a un procedimiento para su preparación así como a su uso.

Los pigmentos rojos de óxido de hierro se usan de manera universal como componentes cromóforos en la industria de pinturas, lacas, revestimientos, materiales de construcción, plásticos y papel.

10 Los pigmentos rojos de óxido de hierro tienen ventajas con respecto a los pigmentos rojos orgánicos. Pueden generarse según procedimientos de preparación económicos, son ecológicamente inofensivos, resistentes a la luz, pueden dispersarse mejor y protegen objetos coloreados frente a la radiación UV perjudicial.

A los pigmentos rojos de óxido de hierro se les imponen altas exigencias en cuanto a la pureza cromática, constancia de calidad y facilidad de tratamiento (dispersabilidad, estabilidad frente a la trituración).

15 En todas las aplicaciones para la coloración de lacas, pinturas de dispersión, revestimientos, plásticos, materiales de construcción, papel, en alimentos así como en productos de la industria farmacéutica se exigen pigmentos rojos de óxido de hierro, cuya proporción de rojo a* (medida en la mezcla de pigmentos blancos, denominada aclaramiento, según CIELAB) está especialmente marcada. Cuanto más precipite la proporción de rojo a* determinada para la coloración, tanto más aparece de manera cromáticamente más pura la tonalidad roja del medio coloreado (por ejemplo laca, plástico, revestimientos, material de construcción, papel).

20 Así se exige en la industria de lacas el requisito de que la introducción de los pigmentos rojos de óxido de hierro en un sistema de laca conduzca siempre a la misma tonalidad que debe ser lo más independiente posible de la duración de la introducción. La introducción del pigmento rojo de óxido de hierro en un sistema de laca se realiza en instalaciones técnicas, tales como por ejemplo molinos de perlas bajo la acción de fuerzas mecánicas sobre el pigmento, requiriendo esta trituración eventualmente horas. Se proporciona una alta medida de constancia de color y calidad cuando se modifica de la manera más insignificante posible la tonalidad del pigmento rojo de óxido de hierro en caso de oscilaciones en el tiempo de introducción. Los pigmentos rojos de óxido de hierro con una baja modificación de la tonalidad en caso de prolongación del tiempo de introducción en un sistema de laca tienen una alta estabilidad frente a la trituración. Una medida para la constancia de color es la diferencia de tono Δh ab* que se obtiene cuando se compara el tono de dos trituras de pintura que se obtuvieron a partir de las mismas materias primas de laca y pigmento en la misma instalación técnica en caso de tiempos de introducción de distinta duración.

25

30 En este caso se requiere que la diferencia de tono Δh ab* resultante sea lo más baja posible.

Además se exige, por ejemplo en aplicaciones de lacas o plásticos, el requisito de que los pigmentos rojos de óxido de hierro se distribuyan uniformemente de la manera más fácil posible en el medio como partículas primarias, es decir que puedan dispersarse bien. No se desean partículas de pigmentos gruesas que en capas de laca aplicadas o plásticos coloreados conducen a superficies ásperas ("formación de granos") o irregularidades debido a su tamaño de partícula.

35

Para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro se usan generalmente cuatro procedimientos (T.C. Patton, Pigment Handbook, vol. 1, Nueva York 1973, pág. 333):

1. Procedimiento de rojo Copperas

40 Mediante la separación de agua y óxidos de azufre del sulfato ferroso (Copperas) en un procedimiento de varias etapas se obtienen pigmentos rojos de óxido de hierro de pureza cromática y que pueden dispersarse bien con estabilidad frente a la trituración insuficiente.

2. Procedimiento rojo ferrita

45 Mediante la deshidratación de óxido de hierro amarillo (goethita) α -FeOOH se obtienen pigmentos rojos de óxido de hierro con buena dispersabilidad, pero pureza cromática insuficiente y estabilidad frente a la trituración insuficiente.

3. Procedimiento de rojo precipitado

Si se precipita rojo de óxido de hierro directamente a partir de la solución acuosa, se obtienen pigmentos de óxido de hierro con buena dispersabilidad, pero pureza cromática insuficiente y estabilidad frente a la trituración insuficiente.

50 4. Procedimiento rojo sintético

Mediante la oxidación de óxido de hierro negro sintético (magnetita) se obtienen pigmentos rojos de óxido de hierro con buena dispersabilidad y buena estabilidad frente a la trituración, pero pureza cromática insuficiente.

Mediante una serie de medidas técnicas se intentó generar en el pasado pigmentos de color de óxido de hierro mejorados, partiendo de los procedimientos de preparación conocidos.

Así describen el documento DE 35 121 24 A1 y el documento JP 47923/76 (Tone Sangyo) procedimientos para el revestimiento de pigmentos rojos de óxido de hierro con un revestimiento incoloro del 0,5 % al 10 % en moles de Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn y Ca (documento DE 35121 24 A1) o del 0,3 % al 10 % de Al (documento JP 47923/76). El revestimiento conduce a pigmentos rojos de óxido de hierro con propiedades cromáticas mejoradas con respecto a los pigmentos rojos de óxido de hierro no revestidos, buena dispersabilidad y un punto isoeléctrico > 7 . Los pigmentos rojos de óxido de hierro así preparados se caracterizan por floculación reducida con respecto a los pigmentos rojos de óxido de hierro no revestidos usados como material de partida, sin embargo no consiguen la pureza cromática alta deseada.

Además, el documento EP 0290 908 A1 describe un procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro de pureza cromática con partículas de pigmento en forma de agrupaciones. Se obtienen estos pigmentos rojos de óxido de hierro de pureza cromática mediante deshidratación de óxido de hierro amarillo (goethita = α -FeOOH) que se obtuvo según un procedimiento de precipitación especial no como óxido de hierro amarillo en forma de aguja, sino esferolítico. Los pigmentos rojos de óxido de hierro que contienen Al así obtenidos son concretamente de mayor pureza cromática que los pigmentos amarillos de óxido de hierro convencionales calentados al rojo para obtener pigmentos rojos y además son estables frente a la trituración, sin embargo pueden dispersarse difícilmente.

Además, el documento DE 35 00 470 A1 describe un procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro de pureza cromática mediante oxidación de óxido de hierro negro que conduce a pigmentos de mayor pureza cromática que en caso de pigmentos rojos de óxido de hierro convencionales preparados a base de magnetita convencional. El procedimiento parte de magnetitas especiales, finamente divididas, generadas en presencia de altos contenidos de Fe(III) en medios acuosos, que eventualmente se generaron en presencia de sales de aluminio o fosfato. Los pigmentos rojos de óxido de hierro tras la oxidación, que eventualmente contienen aluminio o fósforo como dotación de la masa, son estables frente a la trituración y pueden dispersarse bien, sin embargo no consiguen la pureza cromática deseada.

Por consiguiente queda claro que ni por medio de los cuatro procedimientos mencionados anteriormente (T.C. Patton, Pigment Handbook, vol. 1, Nueva York 1973, pág. 333) para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro ni mediante las modificaciones de procedimiento tales como el revestimiento de pigmentos rojos de óxido de hierro con compuestos de aluminio incoloros, ni mediante la dotación con aluminio o fósforo se llega a pigmentos rojos de óxido de hierro mejorados que se diferencian de pigmentos rojos de óxido de hierro conocidos habitualmente en su combinación de propiedades ventajosa de alta pureza cromática con alta estabilidad frente a la trituración simultánea y buena dispersabilidad.

La invención se basó en el objetivo de facilitar pigmentos rojos de óxido de hierro mejorados que presentaran tanto una alta pureza cromática como una alta estabilidad frente a la trituración y buena dispersabilidad.

Este objetivo se alcanzó en forma de pigmentos rojos de óxido de hierro con un valor a^* , medido en aclaramiento (mezcla con plasta blanca) según unidades CIELAB de acuerdo con la norma DIN 6174 tras una trituración de 15 minutos en el agitador Olbrich, de 26,5 a 30, particularmente de 26,5 a 28,5, que en caso de una trituración de laca en el agitador Olbrich con un aumento del tiempo de dispersión de 15 min. a 120 min. presentan una diferencia de tono $\Delta h ab^*$ de acuerdo con la norma DIN 6174 de $< 1,1$, particularmente $< 0,8$.

Los pigmentos rojos de óxido de hierro presentan preferentemente, en caso de una trituración de laca en el agitador Olbrich con un aumento del tiempo de dispersión de 15 min. a 120 min., una diferencia de tonalidad Δa de acuerdo con la norma DIN 6174 de $< 0,8$, particularmente $< 0,6$.

Los pigmentos rojos de óxido de hierro presentan preferentemente, en caso de una trituración de laca en el agitador Olbrich con un aumento del tiempo de dispersión de 15 min. a 120 min., una diferencia de tonalidad Δb de acuerdo con la norma DIN 6174 de $< 1,8$, particularmente $< 1,3$.

Los pigmentos rojos de óxido de hierro presentan además con respecto a Bayferrox® 110 M en caso de un tiempo de trituración de 15 min. en el agitador Olbrich un valor a^* ventajoso superior de 0,5 a 4 unidades, medido en aclaramiento según unidades CIELAB de acuerdo con la norma DIN 6174. Preferentemente, los pigmentos rojos de óxido de hierro presentan con respecto a Bayferrox 110 M, en caso de un tiempo de trituración de 15 min. en el agitador Olbrich, un valor a^* superior de 0,7 a 2 unidades, medido en aclaramiento según unidades CIELAB de acuerdo con la norma DIN 6174. Los pigmentos rojos de óxido de hierro presentan, a este respecto, además en caso de una trituración de laca en el agitador Olbrich con un aumento del tiempo de dispersión de 15 min. a 120 min. una diferencia de tono $\Delta h ab^*$ de acuerdo con la norma DIN 6174 de $< 1,1$, particularmente $< 0,8$, o una diferencia de tonalidad Δa^* de acuerdo con la norma DIN 6174 de $< 0,8$, particularmente $< 0,6$, o una diferencia de tonalidad Δb^* de acuerdo con la norma DIN 6174 de $< 1,8$, particularmente $< 1,3$. Bayferrox® 110 M (n.º CAS 1309-37-1 de Bayer Chemicals AG) en el sentido de la invención significa un pigmento rojo de Fe_2O_3 en polvo con una densidad de aproximadamente 5 g/cm^3 (medida a 20°C según la norma DIN ISO 787/10) y un valor de pH de 4-8 a 50 g/l de agua en suspensión acuosa de acuerdo con la norma DIN ISO 787/9; se usa como colorante.

Los pigmentos rojos de óxido de hierro presentan preferentemente una dispersabilidad según la norma DIN ISO 1524 (2002) en la forma ampliada como "procedimiento de 3 cajas" de más de 15-25-40.

Los pigmentos rojos de óxido de hierro contienen preferentemente partículas en forma de agrupación, cuyas agrupaciones contienen al menos cinco partes esferoidales unidas entre sí.

- 5 Los pigmentos rojos de óxido de hierro contienen preferentemente del 0,5 % al 10 % en moles de un compuesto del grupo Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn, y/o Ca, con respecto a los pigmentos rojos de óxido de hierro.

Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn y/o Ca están contenidos preferentemente en la superficie y en el pigmento rojo de óxido de hierro.

- 10 El objeto de la invención es también un procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro, caracterizado porque

- un pigmento amarillo de óxido de hierro, que se desarrolló a base de un germen amarillo de óxido de hierro, se reviste en presencia de
 - Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn y/o Ca, particularmente mediante pulverización, trituración y/o precipitación, de modo el contenido en elementos del grupo Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn y/o Ca asciende a del 0,5 % al 10 % en moles, con respecto al contenido de hierro total del pigmento amarillo de óxido de hierro;
- 15
- el pigmento amarillo de óxido de hierro se calienta al rojo para obtener clínquer rojo;
 - y el clínquer rojo se tritura para obtener pigmento rojo de óxido de hierro.

Las pastas amarillas de óxido de hierro usadas como producto de partida pueden prepararse preferentemente de acuerdo con el documento DE A1 3326 632 A1 y contienen partículas de pigmentos altamente dispersas.

- 20 Un procedimiento preferente para la preparación de los pigmentos de óxido de hierro según la invención se caracteriza porque la preparación del germen amarillo de óxido de hierro del pigmento amarillo de óxido de hierro (α -FeOOH) determinado para el revestimiento se realiza en presencia de compuestos de los elementos B, Al, Ga, Si, Ge y/o Sn en cantidades del 0,05 % al 10 % en peso, calculadas como óxidos correspondientemente a la valencia máxima de los elementos, con respecto al germen de α -FeOOH precipitado de manera calculada, se realiza la etapa
- 25 de formación de pigmentos de manera habitual para el experto, a este respecto se separa la solución salina del lodo amarillo que se produce, se reviste la pasta amarilla de óxido de hierro aislada antes del calentamiento al rojo para obtener el pigmento rojo de óxido de hierro.

- A este respecto se genera inicialmente de manera preferente de acuerdo con el documento DE A1 3 326 632 un germen con grados de precipitación del 20 % al 70 % en presencia de compuestos de los elementos B, Al, Ga, Si, Ge y/o Sn a temperaturas de temperaturas ambientes a 70 °C. Sobre este germen puede crecer un pigmento. La formación de pigmentos para obtener el óxido de hierro amarillo puede realizarse según Penniman en presencia de
- 30 hierro metálico, según el procedimiento de anilina o según el procedimiento de precipitación. En caso del procedimiento de precipitación puede usarse sales de hierro purificadas mediante la precipitación completa.

- 35 En caso del procedimiento de precipitación se realiza la formación de pigmentos preferentemente a valor de pH constante en el intervalo de 2,8 a 4,5 o con un aumento gradual del valor de pH durante la formación de pigmentos de valores < 3 en de 0,1 a 0,2 unidades/etapa a valores de 3,8 a 4,5.

Tras finalizar la formación de pigmentos se obtienen lodos amarillos que contienen sal como precursores para la preparación de los pigmentos rojos de óxido de hierro novedosos, que pueden lavarse preferentemente con bajo contenido en sal y eventualmente pueden secarse.

- 40 El revestimiento de los pigmentos amarillos obtenidos según la invención como etapa intermedia con un revestimiento incoloro del 0,5 % al 10 % en moles de Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn y Ca se realiza de modo que en los pigmentos amarillos de óxido de hierro se realiza un revestimiento de un compuesto de uno o varios elementos del grupo Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn, Ca mediante pulverización, trituración y/o precipitación, de modo que el contenido en elementos del grupo Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn, Ca asciende a del 0,5 % al 10 % en moles, con respecto al contenido
- 45 de hierro total de los pigmentos amarillos.

En caso del calentamiento al rojo del producto intermedio revestido repercuten de manera conocida el tamaño de partícula del producto intermedio, el tipo y cantidad de revestimiento, el transcurso de temperatura y el tiempo de permanencia en la colorimetría del pigmento rojo de óxido de hierro resultante.

- 50 El producto de horno, el clínquer rojo, se tritura de manera habitual en la técnica, pudiendo elegir el experto de una multiplicidad de grupos trituradores. A modo de ejemplo, sin embargo sin limitación, se mencionan molinos de chorro de aire, de chorro de vapor, Raimond y de perlas.

Sorprendentemente se obtienen tras la trituration pigmentos rojos de óxido de hierro que se diferencian de pigmentos rojos de óxido de hierro convencionales, conocidos por la alta pureza cromática en caso de alta estabilidad frente a la trituration simultánea y buena dispersabilidad.

5 La invención se refiere también al uso de los pigmentos rojos de óxido de hierro para la coloración de productos de la industria de pinturas, lacas, revestimientos, materiales de construcción, plásticos y papel. Los pigmentos rojos de óxido de hierro según la invención pueden usarse además en alimentos y en productos de la industria farmacéutica, tal como por ejemplo en comprimidos.

Por medio de los siguientes ejemplos se explica en más detalle la invención, sin que debido a ello deba originarse una limitación de la invención.

10 Ejemplos

Descripción de los procedimientos de medición usados

15 Las pruebas se realizaron a modo de ejemplo en una resina alquídica con contenido oleoso medio (Alkydal® F 48, Bayer Polymers, Leverkusen). Para la dispersión se mezcló previamente la preparación de pigmentos de la manera conocida por el experto en el agitador y a continuación se agitó en una mezcladora de pinturas rm5000 de la empresa Olbrich, D-58675 Hemer, con perlas de vidrio (\varnothing 1 mm) con los tiempos indicados. Las pastas de pigmentos se lacaron y se aplicaron con una rasqueta manual en un espesor de capa de 120 μ m sobre un cartón blanco revestido. Para someter a estudio el aclaramiento se aplicó la mezcla de laca roja y laca blanca de igual manera sobre un cartón blanco revestido. Tras un secado de al menos 16 horas a temperatura ambiente se evaluaron las muestras colorimétricamente. La medición de color se realizó con un Dataflash® 2000 de la empresa Datacolor. Las diferencias de color se determinaron según la norma DIN 6174 (valores de CIELAB).

Preparación de la pasta roja de pigmentos

25 Se pesan 87,5 g de resina alquídica con contenido oleoso medio, que se seca al aire a base de ácidos grasos vegetales secantes en trementina artificial/xileno, Bayer Polymers AG, 6,0 g de mezcla de hidrocarburos aromáticos, principalmente compuesta por trimetil-, propil- y metiletilbencinas con la fórmula $C_6H_3(CH_3)_3$ y 175 g de pigmento rojo en un recipiente de hojalata de 250 ml (7,5 cm) y con un agitador se dispersan previamente durante 10 minutos a 5000 rpm (disco 4 cm; velocidad periférica de aproximadamente 10,5 m/s).

30 Se pesan 140 g de la mezcla mencionada anteriormente y 230 g de perlas de vidrio en una botella de vidrio de cuello ancho de 250 ml con cierre roscado y se agitan con una mezcladora de pinturas rm5000, empresa Olbrich (a continuación "agitador Olbrich"). Tras finalizar el tiempo de dispersión se separan por cribado las perlas de vidrio y se laca la pasta de pigmentos.

Preparación de solución de lacado

35 Se pesan 253,9 g de resina alquídica con contenido oleoso medio, que se seca al aire a base de ácidos grasos vegetales secantes en trementina artificial/xileno, Bayer Polymers AG, 20,6 g de disolvente nafta 100, 5,7 g de acetato de metoxipropilo, 2,4 g de agente anti-descascarillador que contiene oxima de 2-butanona al 55 % en trementina artificial, Borchers GmbH, 4,9 g de aditivo de nivelación a base de silicona que contiene polidimetilsiloxano y octametilclotetrasiloxano, Borchers GmbH, al 1 % en xileno y 11,3 g de metal mixto seco (producto secante) que contiene octoato de cobalto, octoato de calcio, octoato de zinc y octoato de zirconio en mezcla disuelta en trementina artificial con contenido en compuestos aromáticos de cómo máximo el 1 %, Borchers GmbH, en un recipiente y se homogeneizan bien.

40 Lacado

Se mezclan de manera intensiva 7,5 g de pasta de pigmentos y 16,0 g de solución de lacado en un recipiente adecuado.

Preparación de la laca blanca para el aclaramiento

45 Se pesan 35,0 de resina alquídica con contenido oleoso medio, que se seca al aire a base de ácidos grasos vegetales secantes en trementina artificial/xileno, Bayer Polymers AG, 30,0 g de disolvente nafta 100, 100 g de pigmento blanco de dióxido de titanio, Kerr McGee y 230 g de perlas de vidrio en una botella de vidrio de cuello ancho de 250 ml con cierre roscado y se agitan durante 30 minutos con una mezcladora de pinturas rm5000, empresa Olbrich. Tras finalizar el tiempo de dispersión se separan por cribado las perlas de vidrio y se laca con una mezcla homogénea de 226,2 g de resina alquídica con contenido oleoso medio, que se seca al aire a base de ácidos grasos vegetales secantes en trementina artificial/xileno, Bayer Polymers AG, 16,0 g de disolvente nafta 100, 8,0 g de acetato de metoxipropilo, 2,15 g de agente anti-descascarillador que contiene oxima de 2-butanona, al 55 % en trementina artificial, Borchers GmbH, 4,3 g de aditivo de nivelación a base de silicona, Borchers GmbH, al 1 % en xileno y 10,0 g de metal mixto seco (producto secante) que contiene octoato de cobalto, octoato de calcio, octoato de zinc y octoato de zirconio en mezcla disuelta en trementina artificial con contenido en compuestos aromáticos de

como máximo el 1 %, Borchers GmbH.

Preparación del matiz blanco (aclaramiento)

Se mezclan de manera intensiva 2,76 g de laca roja con 10,76 g de laca blanca en un recipiente adecuado.

Determinación de la dispersabilidad

5 La laca dispersada en el agitador Olbrich según el procedimiento descrito anteriormente se coloca sobre el extremo superior del bloque del grindómetro limpiado brevemente antes y con la rasqueta se retira en ángulo recto lentamente hacia abajo. La granulosis debe leerse inmediatamente. La valoración se realiza conforme a la norma DIN ISO 1524 (2002) en la forma ampliada como "procedimiento de 3 cajas" de acuerdo con el procedimiento de prueba n.º 004 del 15-05-1995 (Bayer Chemicals, Business Unit Inorganic Pigments) tal como sigue:

- 10 Aparatos de trabajo agitador Pendraulik con disco de agitador, Ø 40 mm
 recipiente de hojalata, 250 ml
 bloque de grindómetro, 0-100 µm
 balanza
 temporizador
- 15 espátula
 botellas de tapa trincada
- Aditivos Alkydal® F 681, al 75 % en trementina artificial
 Alkydal® F 681, al 45 % en trementina artificial

Modo de trabajo

20 Formulaciones de material de trituración de los pigmentos Bayferrox

	Pigmentos rojos y negros	Pigmentos amarillos
Alkydal® F 681, al 75 %	100 g	110 g
Bayferrox®	220 g	70 g
caso excepcional: 110 M	180 g	

25 Se dispone aglutinante en el recipiente de agitación, el pigmento se añade en porciones a 1000 Rpm. y se mezcla. El eje de agitación, el disco de agitador y el borde del recipiente se limpian con la espátula o la hoja de cartón de partículas de pigmento no mojadas. A continuación se fija el dispositivo de dispersión en el agitador de manera centrada manteniendo la distancia desde la base y el material de trituración se dispersa a 5000 Rpm. durante 10 min.

30 En una botella pequeña que puede cerrarse se mezcla de manera intensiva el material de trituración con una solución de aglutinante-Alkydal® F 681 al 45 % en trementina artificial en la proporción 1 : 1. La muestra diluida se coloca sobre el extremo superior del bloque del grindómetro limpiado brevemente antes y con la rasqueta se retira en ángulo recto lentamente hacia abajo. Mediante la extracción uniforme de la rasqueta se extiende la muestra en la ranura que presenta una distribución de 0 - 100 µm. La granulosis debe leerse inmediatamente.

Valoración

35 El procedimiento se describe en la norma DIN ISO 1524, "determinación de la finura de trituración (granulosis)", y como parámetro característico se lee entonces el valor (en µm) "por debajo del cual puede observarse una mayor proporción de granos de pigmento que motas o arañazos sobre la superficie (de la laca extendida). A este respecto no se consideran motas o arañazos individuales, aparecidos casualmente (figura 1)".

El procedimiento usado para someter a prueba los pigmentos "procedimiento de 3 cajas" es una forma ampliada de la lectura en la que como resultado se indican tres valores.

40 La zona principal en forma de un sector de motas cerrado denso, por encima del cual un área con concentración de motas a media altura y finalmente a su vez por encima del cual un área con concentración de motas muy baja (casi motas individuales que aparecen sin embargo de manera reproducible) (figura 2).

Por tanto se anota un triple valor que caracteriza los límites superiores de las tres zonas mencionadas. Una extensión en el grindómetro según la figura 2 se evalúa entonces de la siguiente manera: < 10/25/35 µm.

45 Los tres valores dejan entrever claramente mediante su posición dentro del triplete qué tipo de los tres sectores de motas van a asignarse a los mismos. Si en casos especiales no aparece una de las tres zonas, entonces aparece en el punto correspondiente una raya (ejemplos para ello véanse las figuras 3, 4 y 5).

Si la concentración de motas en una zona es notablemente alta (sin embargo sin alcanzar la densidad de la zona adyacente), entonces puede indicarse mediante subrayado del valor límite correspondiente. La figura 6 muestra un ejemplo para ello (en comparación con la figura 2).

Ejemplo 1 (comparación)

5 Las suspensiones o pastas amarillas de óxido de hierro usadas como precursores se prepararon de acuerdo con el documento DE-A 3 326 632 A1, ejemplo 2 y contienen partículas de pigmentos altamente dispersas.

El material que se presenta como suspensión o pasta se filtra a través de un filtro de presión y a continuación se lava con agua desmineralizada hasta obtener una conductividad de < 2 mS en el filtrado. Se transfieren 50 kg de la torta de filtro a un bidón de 150 l con 50 l de agua y a continuación se secan. A continuación se calentaron al rojo 5
10 kg del material secado a 740 °C (medida en el producto) en un aparato adecuado durante 30 minutos tras alcanzar la temperatura del producto.

El material calentado al rojo se dispuso en un tambor para hacer grageas y se pulverizó uniformemente 1 g de solución de trimetilolpropano al 50 % en agua por 100 g de pigmento por medio de una boquilla para dos fluidos. La trituración por chorro de vapor posterior se realizó en una trituradora de chorro de vapor de la empresa Alpine
15 (diámetro interno 25 cm) con una entrada de producto de 10 kg/h en caso de 18 kg/h vapor propulsor y 45 kg/h vapor de trituración.

Ejemplo 2

Las pastas amarillas de óxido de hierro usadas como precursores se prepararon de acuerdo con el documento DE-A 3 326 632 A1, ejemplo 2 y contienen partículas de pigmentos altamente dispersas.

20 El material que se presenta como suspensión o pasta se filtra a través de un filtro de presión y a continuación se lava con agua desmineralizada hasta obtener una conductividad de < 2 mS en el filtrado. Se transfieren 50 kg de la torta de filtro a un bidón de 150 l con 50 l de agua y se añaden con agitación en el intervalo de 15 minutos 1,07 l de solución de sulfato de aluminio (concentraciones 100 g/l de Al calculadas como Al₂O₃). El valor de pH de la suspensión se encontraba tras la adición en 3,2. A continuación se añadió 0,723 l de solución de aluminato de sodio
25 (concentración 300 g/l calculada como Al₂O₃) en el intervalo de 15 minutos. El valor de pH de la suspensión se encontraba a continuación en 7,03. Finalmente se ajustó con solución de hidróxido de sodio (NaOH) hasta un valor de pH de 8,5 y se agitó posteriormente durante 60 minutos. Inmediatamente después del tiempo de agitación posterior se filtró a través de un filtro de presión y se lavó con agua hasta obtener una conductividad de < 500 PS. A continuación se secó la torta de filtro a 120 °C. A continuación se calentaron al rojo 5 kg del material secado a 750
30 °C (medida en el producto) en un aparato adecuado durante 30 minutos tras alcanzar la temperatura del producto.

El material calentado al rojo se dispuso en un tambor para hacer grageas y se pulverizó uniformemente 1 g de solución de trimetilolpropano al 50 % en agua por 100 g de pigmento por medio de una boquilla para dos fluidos. La trituración por chorro de vapor posterior se realizó en una trituradora de chorro de vapor de la empresa Alpine
35 (diámetro interno 25 cm) con una entrada de producto de 10 kg/h en caso de 18 kg/h de vapor propulsor y 45 kg/h de vapor de trituración.

El material fabricado así obtenido se sometió a prueba según los procedimientos de prueba mencionados anteriormente.

Ejemplo 3

40 Las pastas amarillas de óxido de hierro usadas como precursores se prepararon de acuerdo con el documento DE-A 3 326 632 A1, ejemplo 2 y contienen partículas de pigmentos altamente dispersas.

El material que se presenta como suspensión o pasta se filtra a través de un filtro de presión y a continuación se lava con agua desmineralizada hasta obtener una conductividad de < 2 mS en el filtrado. Se transfieren 50 kg de la torta de filtro a un bidón de 150 l con 50 l de agua y se añaden con agitación en el intervalo de 15 minutos 2,14 l de solución de sulfato de aluminio (concentración 100 g/l de Al calculada como Al₂O₃). El valor de pH de la suspensión se encontraba tras la adición en 3,08. A continuación se añadió 1,45 l de solución de aluminato de sodio
45 (concentración 300 g/l calculada como Al₂O₃) en el intervalo de 15 minutos. El valor de pH de la suspensión se encontraba a continuación en 8,4. Finalmente se ajustó con solución de hidróxido de sodio (NaOH) hasta un valor de pH de 8,5 y se agitó posteriormente durante 60 minutos. Inmediatamente después del tiempo de agitación posterior se filtró a través de un filtro de presión y se lavó con agua hasta obtener una conductividad de < 500 PS. A continuación se secó la torta de filtro a 120 °C. A continuación se calentaron al rojo 5 kg del material secado a 790
50 °C (medida en el producto) en un aparato adecuado durante 30 minutos tras alcanzar la temperatura del producto.

El material calentado al rojo se dispuso en un tambor para hacer grageas y se pulverizó uniformemente 1 g de solución de trimetilolpropano al 50 % en agua por 100 g de pigmento por medio de una boquilla para dos fluidos. La trituración por chorro de vapor posterior se realizó en una trituradora de chorro de vapor de la empresa Alpine
55 (diámetro interno 25 cm) con una entrada de producto de 10 kg/h en caso de 18 kg/h de vapor propulsor y 45 kg/h

de vapor de trituración .

El material fabricado así obtenido se sometió a prueba según los procedimientos de prueba mencionados anteriormente.

Ejemplo 4

5 Las pastas amarillas de óxido de hierro usadas como precursores se prepararon de acuerdo con el documento DE-A 3 326 632 A1, ejemplo 2 y contienen partículas de pigmentos altamente dispersas, en forma de aguja.

El material que se presenta como suspensión o pasta se filtra a través de un filtro de presión y a continuación se lava con agua desmineralizada hasta obtener una conductividad de < 2 mS en el filtrado. Se transfieren 50 kg de la torta de filtro a un bidón de 150 l con 50 l de agua y se añaden con agitación en el intervalo de 15 minutos 3,21 l de solución de sulfato de aluminio (concentración 100 g/l de Al calculada como Al₂O₃). El valor de pH de la suspensión se encontraba tras la adición en 3,14. A continuación se añadió 1,34 l de solución de aluminato de sodio (concentración 300 g/l calculada como Al₂O₃) en el intervalo de 15 minutos. El valor de pH de la suspensión se encontraba a continuación en 5,4. Finalmente se ajustó con solución de hidróxido de sodio (NaOH) hasta un valor de pH de 8,5 y se agitó posteriormente durante 60 minutos. Inmediatamente después del tiempo de agitación posterior se filtró a través de un filtro de presión y se lavó con agua hasta obtener una conductividad de < 500 PS. A continuación se secó la torta de filtro a 120 °C. A continuación se calentaron al rojo 5 kg del material secado a 800 °C (medida en el producto) en un aparato adecuado durante 30 minutos tras alcanzar la temperatura del producto.

El material calentado al rojo se dispuso en un tambor para hacer grageas y se pulverizó uniformemente 1 g de solución de trimetilolpropano al 50 % en agua por 100 g de pigmento por medio de una boquilla para dos fluidos. La trituración por chorro de vapor posterior se realizó en una trituradora de chorro de vapor de la empresa Alpine (diámetro interno 25 cm) con una entrada de producto de 10 kg/h en caso de 18 kg/h de vapor propulsor y 45 kg/h de vapor de trituración.

El material fabricado así obtenido se sometió a prueba según los procedimientos de prueba mencionados anteriormente.

25 **Ejemplos comparativos**

El pigmento comparativo es el Copperas Red®R1599D de la empresa Elementis obtenido comercialmente.

Tabla 1: Resultados de la prueba

Prueba en F48 (aclaramiento) de acuerdo con la norma DIN 6174; datos en unidades CIELAB.						
Muestra	Trituración en agitador Olbrich (en minutos)	a*	b*	Diferencia de tonalidad Δ a* en comparación con una trituración en agitador durante 10 minutos	Diferencia de tonalidad Δ b* en comparación con una trituración en agitador durante 10 minutos	Diferencia de tono Δ h* en comparación con una trituración en agitador durante 10 minutos
R1599D	15'	27,04	18,35	0,23	0,39	0,20
R1599D	120'	28,01	21,14	1,15	2,58	1,47
Ejemplo 1 comparativo	15'	26,57	16,71	0,42	0,56	0,26
Ejemplo 1 comparativo	120'	27,42	19,00	1,25	2,45	1,40
Ejemplo 2	15'	26,73	28,21	0,29	0,46	0,23
Ejemplo 2	120'	27,17	19,42	0,87	1,69	0,93
Ejemplo 3	15'	26,56	18,50	0,27	0,52	0,28
Ejemplo 3	120'	27,13	20,02	0,70	1,48	0,83
Ejemplo 4	15'	26,56	18,49	0,26	0,40	0,19
Ejemplo 4	120'	27,19	20,37	0,75	1,67	0,95

Todos los ejemplos y ejemplos comparativos mencionados en la tabla 1, así como el pigmento comparativo R1599D tienen un valor rojo a* más marcado que Bayferrox® 110M de la empresa Bayer Chemicals AG, que se determinó con a* = 25,66 en aclaramiento F48, con el agitador Olbrich durante 15 minutos de acuerdo con la norma DIN 6174. Bayferrox® 110M de la empresa Bayer Chemicals AG como referencia para el punto de color a* para los ejemplos y ejemplos comparativos mencionados. Mediante la diferenciación sencilla entre los valores a* determinados con el agitador Olbrich durante 15 minutos y el valor a* de 25,66 para Bayferrox® 110M puede calcularse la diferencia de tonalidad del pigmento comparativo de los ejemplos comparativos y del ejemplo según la invención.

35

Tabla 2: Comparación de la dispersabilidad

Muestra	Tiempo de dispersión	Valor de dispersión en μm
Ejemplo 1 comparativo	30' en agitador Olbrich	15-30-40
Ejemplo 2	30' en agitador Olbrich	10-25-30
Ejemplo 3	30' en agitador Olbrich	<10-15-30
Ejemplo 4	30' en agitador Olbrich	<10-15-25
R1599D	30' en agitador Olbrich	<10-10-20

La figura 7 muestra la influencia del tiempo de trituración sobre a^* . El eje y muestra, a este respecto, la modificación de a^* , mientras que el eje x representa los intervalos de 5 min., 15 min., 30 min., 60 min. y 120 min., respectivamente para los pigmentos R1599D, ejemplo 1 (comparación), ejemplo 2, ejemplo 3 y ejemplo 4.

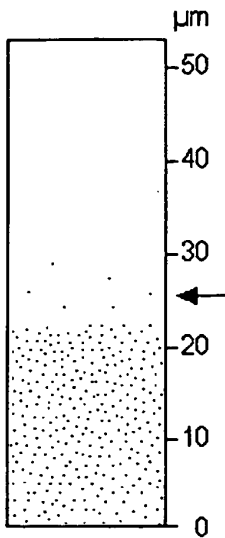
- 5 La figura 8 muestra la influencia del tiempo de trituración sobre b^* . El eje y muestra, a este respecto, la modificación de b^* , mientras que el eje x representa los intervalos de 5 min., 15 min., 30 min., 60 min. y 120 min., respectivamente para los pigmentos R1599D, ejemplo 1 (comparación), ejemplo 2, ejemplo 3 y ejemplo 4.

- 10 La figura 9 muestra la influencia del tiempo de trituración sobre h^* . El eje y muestra, a este respecto, la modificación de h^* , mientras que el eje x representa los intervalos de 5 min., 15 min., 30 min., 60 min. y 120 min., respectivamente para los pigmentos R1599D, ejemplo 1 (comparación), ejemplo 2, ejemplo 3 y ejemplo 4.

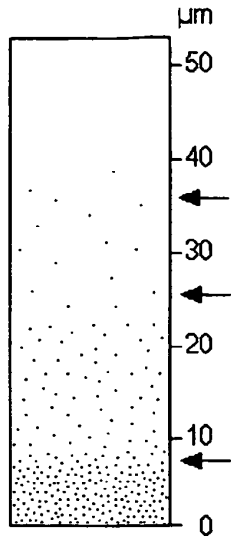
Las figuras 7-9 demuestran que los pigmentos rojos de óxido de hierro según la invención presentan una estabilidad frente a la trituración mayor que en el estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

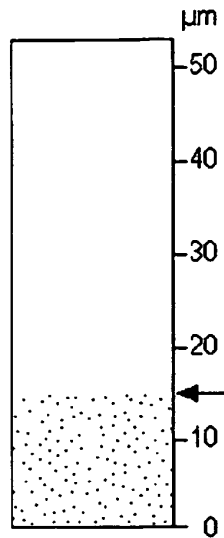
1. Pigmentos rojos de óxido de hierro con un valor a^* , medido en aclaramiento según unidades CIELAB de acuerdo con la norma DIN 6174 tras una trituración de 15 minutos en el agitador Olbrich, de 26,5 a 30, **caracterizados porque** los pigmentos rojos de óxido de hierro contienen del 0,5 % al 10 % en moles de un compuesto del grupo de Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn y/o Ca, con respecto a los pigmentos rojos de óxido de hierro, estando contenidos Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn y/o Ca en la superficie y en el pigmento rojo de óxido de hierro y **porque** los pigmentos rojos de óxido de hierro, en caso de una trituración de laca en el agitador Olbrich con un aumento del tiempo de dispersión de 15 min. a 120 min., presentan una diferencia de tono $\Delta h ab^*$ de acuerdo con la norma DIN 6174 de $< 1,1$.
2. Pigmentos rojos de óxido de hierro según la reivindicación 1, **caracterizados porque** los pigmentos rojos de óxido de hierro, en caso de una trituración de laca en el agitador Olbrich con un aumento del tiempo de dispersión de 15 min. a 120 min., presentan una diferencia de tono $\Delta h ab^*$ de acuerdo con la norma DIN 6174 de $< 0,8$.
3. Pigmentos rojos de óxido de hierro según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados porque** en caso de una trituración de laca en el agitador Olbrich con un aumento del tiempo de dispersión de 15 min. a 120 min. presentan una diferencia de tonalidad Δa de acuerdo con la norma DIN 6174 de $< 0,8$, particularmente $< 0,6$.
4. Pigmentos rojos de óxido de hierro según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados porque** en caso de una trituración de laca en el agitador Olbrich con un aumento del tiempo de dispersión de 15 min. a 120 min. presentan una diferencia de tonalidad Δb de acuerdo con la norma DIN 6174 de $< 1,8$, particularmente $< 1,3$.
5. Pigmentos rojos de óxido de hierro según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados porque** los pigmentos rojos de óxido de hierro contienen partículas de pigmento en forma de agrupación, cuyas agrupaciones contienen al menos cinco partes esferoidales unidas entre sí.
6. Procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque**
- un pigmento amarillo de óxido de hierro, que se desarrolló a base de un germen amarillo de óxido de hierro, se reviste en presencia de compuestos de uno o varios elementos del grupo de Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn y/o Ca, particularmente mediante pulverización, trituración y/o precipitación, de modo que mediante el revestimiento el contenido en elementos del grupo de Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn y/o Ca asciende a del 0,5 % al 10 % en moles, con respecto al contenido de hierro total del pigmento amarillo de óxido de hierro;
 - el pigmento amarillo de óxido de hierro se calienta al rojo para obtener clínquer rojo;
 - y el clínquer rojo se tritura para obtener pigmento rojo de óxido de hierro,
- en el que la preparación del germen amarillo de óxido de hierro del pigmento amarillo de óxido de hierro (α -FeOOH) determinado para el revestimiento se realiza en presencia de compuestos de los elementos B, Al, Ga, Si, Ge y/o Sn en cantidades del 0,05 % al 10 % en peso, calculadas como óxidos correspondientemente a la valencia máxima de los elementos, con respecto al germen de α -FeOOH precipitado calculado.
7. Uso de pigmentos rojos de óxido de hierro según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 para la coloración de productos de las industrias de pinturas, lacas, revestimientos, materiales de construcción, plásticos y papel, en alimentos y en productos de la industria farmacéutica tal como por ejemplo en comprimidos.



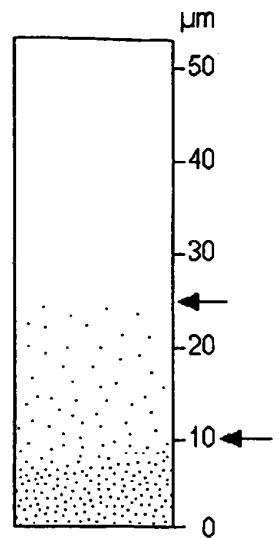
25
Fig. 1



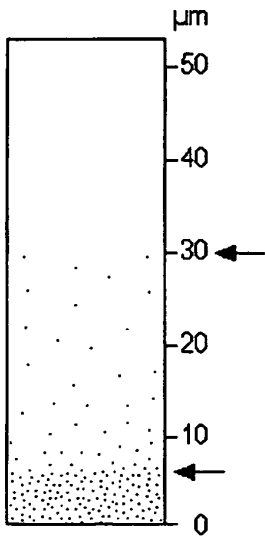
μm <10/25/35
Fig. 2



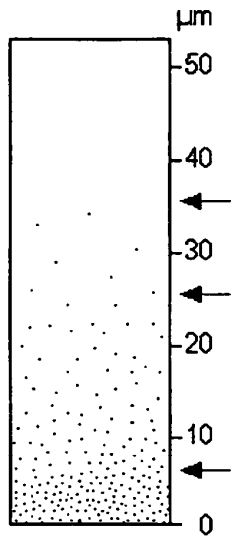
μm 15/-/-
Fig. 3



μm 10/25/-
 μ
Fig. 4



<10/-/30
Fig. 5



μm <10/25/35
 μm
Fig. 6

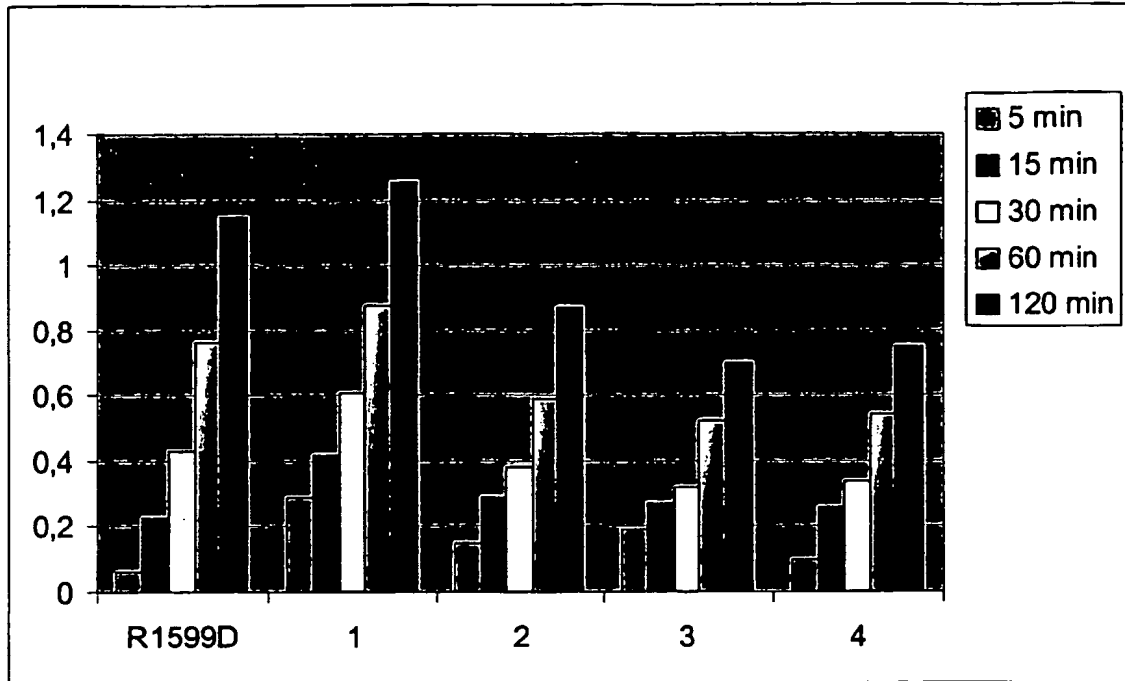


Fig. 7

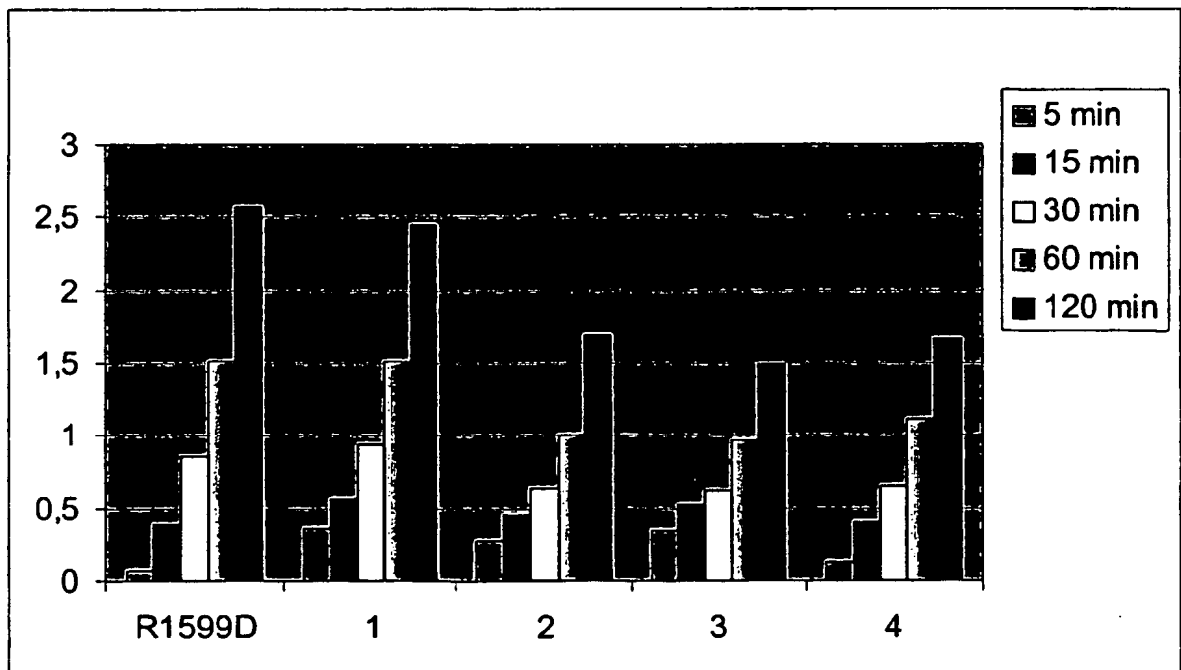


Fig. 8

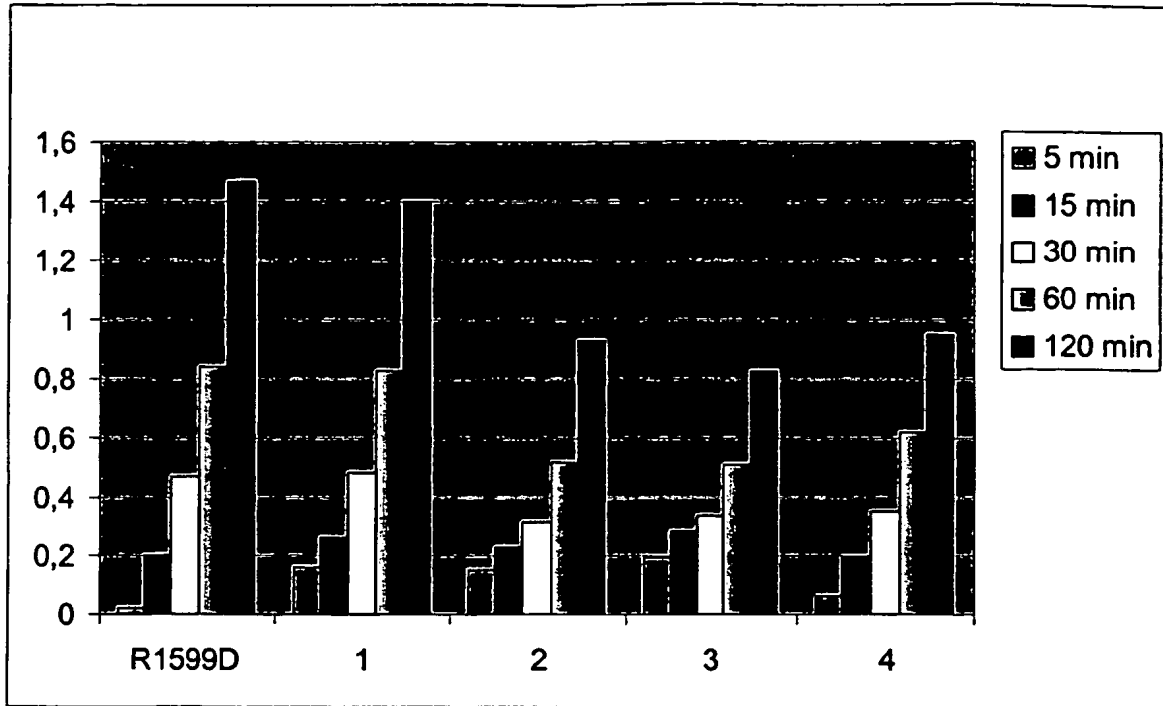


Fig. 9