

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 708**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/24** (2006.01)

**C01G 49/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2005** **E 05026194 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017** **EP 1672038**

54 Título: **Pigmentos negros de óxido de hierro estables a la reducción y a la oxidación, de gran poder colorante, para teñir plásticos y materiales de construcción**

30 Prioridad:

**14.12.2004 DE 102004060044**

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

**03.08.2017**

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)  
Kennedyplatz 1  
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**KUNSTMANN, HERBERT, DR.;  
KRÄUTER, UDO, DR.;  
ROSENHAHN, CARSTEN, DR. y  
MORINGEN, HANS-JOSEF, DIPL.-ING.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 628 708 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 hierro estables a la reducción y a la oxidación, de gran poder colorante, para teñir plásticos y materiales de construcción

5 La presente invención se refiere a pigmentos negros de óxido de hierro estables a la reducción y a la oxidación, de gran poder colorante, así como a su uso.

10 Los pigmentos negros de óxido de hierro se componen de óxidos de hierro di- y trivalente con estructura de magnetita. Su preparación se realiza según el procedimiento de precipitación en uno o dos pasos a partir de soluciones de sal de hierro (II), tales como se describe, por ejemplo, en el documento DE 2 618058 A1, ejemplo 1, o según, el procedimiento de Laux mediante reducción de nitrobenzono con hierro metálico (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4<sup>a</sup>. ed., tomo 18, página 603, Verlag Chemie, Weinheim 1979 y el documento DE 518 929 C1). También el tratamiento acuoso descrito en el documento DE 3 518 093 A1, de pastas que se componen en esencia de hierro y oxígeno de las aguas residuales de los campos lavado, filtración, separación sólido/líquido, al igual que lotes defectuoso etc. (denominadas en lo sucesivo pastas de aguas residuales) conduce a pigmentos negros de óxido de hierro. Los pigmentos negros obtenidos de este modo presentan en general un tono de color con matiz marrón indeseado.

20 La estabilización de negro de óxido de hierro en forma de polvo frente a la oxidación se puede realizar mediante un tratamiento posterior químico, tal como se describe en el documento DE 2 625 106 A1. El mismo estabiliza el pigmento, sin embargo las propiedades del color más bien empeoraron y la ecología del pigmento no se vio influida positivamente. Por tanto se desarrolló un procedimiento, tal como se describe en el documento DE 3 620 333 A1, para el tratamiento térmico de pigmentos negros en el horno rotativo tubular en condiciones inertes. Otra mejora de este procedimiento, en el que el atemperado no se lleva a cabo de forma inerte, sino en condiciones ligeramente oxidantes, está descrito en el documento DE 3 910 783 A1.

30 En el documento DE 3 620 333 A1 se describen pigmentos negros de óxido de hierro que se preparan según el procedimiento de reducción de nitrobenzono y que se exponen a un tratamiento térmico de 200 a 800 °C en una atmósfera no oxidante. Por ello se pueden obtener pigmentos negros de óxido de hierro con un elevado poder colorante. También mejora de forma deseada la calidad del color mediante reducción del tono marrón en caso de aumento del matiz azul. El tono de color de matiz azul, caracterizado por un pequeño valor  $b^*$  negativo, es particularmente interesante para usuarios, ya que provoca la impresión de color deseada de negro intenso. Los pigmentos negros con un gran valor  $b^*$  positivo, sobre todo en el caso de la aplicación de tono puro, tienen un efecto indeseado de matiz marrón. En los ejemplos está indicado el método para la medición del valor  $b^*$ . Sin embargo, en la práctica se ha mostrado, que según este procedimiento se obtienen pigmentos negros de óxido de hierro que no satisfacen por completo la estabilidad a la oxidación. Es decir, el almacenamiento de mayores cantidades de pigmento a temperaturas por encima de 80 °C se tiene que evitar, ya que debido a acumulación de color se puede producir un cambio oxidativo del pigmento.

40 Los pigmentos obtenidos según el procedimiento de precipitación de uno o dos pasos a partir de soluciones de sal de hierro (II) (véanse, por ejemplo, los pigmentos descritos en el documento DE 2 618058 A1, ejemplo 1), ciertamente muestran la estabilidad a la reducción requerida al teñir plásticos, pero para un transporte seguro y con respecto a la manipulación no son satisfactoriamente estables a la oxidación. Por tanto, el documento EP 096 885 A1 se ha propuesto que los pigmentos negros de óxido de hierro obtenidos según el procedimiento de reducción de nitrobenzono se atemperen a temperaturas de 400 a 800 °C, preferentemente de 600 a 700 °C en atmósfera débilmente oxidante y dado el caso se muelan. La atmósfera oxidante se puede ajustar de la forma más ventajosa con oxígeno atmosférico con una magnitud de 0,1 a 3 % en volumen, preferentemente del 0,3 al 1,0 % en volumen de oxígeno.

50 A partir de los procedimientos que se han descrito anteriormente se pueden obtener pigmentos negros de óxido de hierro con las propiedades cromáticas deseadas y una buena estabilidad a la oxidación.

55 En el documento US5837051 se describen pigmentos negros de óxido de hierro con valores a modo de ejemplo  $b^*$  de no menos de -3,3. También los pigmentos negros de óxido de hierro descritos en el documento US5002609 presentan valores  $b^*$  a modo de ejemplo muy altos de -0,3 a -0,9. Se describen así mismo valores  $b^*$  muy altos de acuerdo con el sistema cromático CIELAB a los pigmentos negros de óxido de hierro en el documento US5718755.

60 Durante la tinción de plásticos termoplásticos, los pigmentos negros de óxido de hierro convencionales muestran un desplazamiento cromático indeseado. Este desplazamiento cromático, que se caracteriza por el valor  $\Delta E^*$  es causado por el entorno reductor en la masa fundida de plástico; los pigmentos negros de óxido de hierro no son suficientemente estables a la reducción. El método para la medición del valor  $\Delta E^*$  está indicado en los ejemplos.

65 Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar pigmentos negros de óxido de hierro con la buena estabilidad a la reducción requerida que al mismo tiempo presentasen para transporte y la manipulación la estabilidad necesaria a la oxidación, así como el elevado poder colorante deseado y en la medida de lo posible un

tono de color de matiz azul.

Este objetivo se consiguió en forma de un pigmento negro de óxido de hierro,

- 5 • que presenta en la incorporación en HDPE un desplazamiento cromático  $\Delta E^*$  según la norma DIN 53772 y la norma DIN 6174 a 260 °C de < 0,7, preferentemente de < 0,5, y
- que a 140 °C presentase estabilidad a la oxidación según el ensayo IMCO, y
- presentase una relación de rebaje para el valor característico de intensidad de color B 1/9 según la norma DIN 53235 parte 1 y 2 de > 1,9 y
- 10 • presentase un valor  $b^*$ , medido en iluminación en L64 de < - 3,9, preferentemente de < - 4,3.

El método para la medición del desplazamiento cromático  $\Delta E^*$  en la incorporación en HDPE, la estabilidad a la oxidación según el ensayo IMCO, así como la relación de rebaje para el valor característico de intensidad de color B 1/9 están indicados en los ejemplos.

- 15 El pigmento negro de óxido de hierro presenta habitualmente en la incorporación en HDPE un desplazamiento cromático  $\Delta E^*$  según la norma DIN 53772 y la norma DIN 6174 a 300 °C de < 1,5, preferentemente de < 1,2.

El método para la medición del valor  $b^*$  está indicado en los ejemplos.

- 20 El pigmento negro de óxido de hierro presenta habitualmente una superficie específica (BET) de 5 a 20 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 7 a 15 m<sup>2</sup>/g. El método para la medición de la superficie específica (BET) está indicado en los ejemplos.

- 25 El pigmento negro de óxido de hierro presenta habitualmente una densidad aparente de 0,4 a 2,4 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 0,6 a 1,4 g/cm<sup>3</sup>. El método para la medición de la densidad aparente está indicado en los ejemplos.

- 30 El pigmento negro de óxido de hierro presenta habitualmente una densidad de masa apisonada de 0,5 a 3,0 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 0,8 a 1,6 g/cm<sup>3</sup>. El método para la medición de la densidad de masa apisonada está indicado en los ejemplos.

- 35 El pigmento negro de óxido de hierro presenta habitualmente un tamaño de partícula medio a base de una distribución de volumen de 1,0 a 4 μm, en particular de 2 a 3 μm. El método para la medición del tamaño de partícula medio a base de una distribución de volumen está indicado en los ejemplos.

- 40 El pigmento negro de óxido de hierro presenta habitualmente un tamaño de partícula medio a base de una distribución superficial de 0,5 a 5,0 μm, en particular de 1,0 a 2,0. El método para la medición del tamaño de partícula medio a base de una distribución superficial está indicado en los ejemplos. El pigmento negro de óxido de hierro presenta habitualmente una relación Fe(III)/Fe(II) de 2,0 a 3,6, preferentemente de 2,4 a 3,0. El método para la medición de la relación Fe(III)/Fe(II) está indicado en los ejemplos.

- 45 El pigmento negro de óxido de hierro presenta habitualmente un índice de absorción de 10 a 30 g aceite/100 g de pigmento negro de óxido de hierro. El método para la medición del índice de absorción está indicado en los ejemplos.

- 50 El pigmento negro de óxido de hierro presenta medido en iluminación en L64 preferentemente un poder colorante al menos 15 % superior que Bayferrox® 318. Los pigmentos negros de óxido de hierro presentan una relación de rebaje para el valor característico de intensidad de color B 1/9 según la norma DIN 53235 parte 1 y 2 de > 1,9.

La preparación del pigmento negro de óxido de hierro de acuerdo con el compuesto está caracterizada, por ejemplo, por que un producto precursor de pigmento negro de óxido de hierro se prepara, se aglomera y a continuación se trata térmicamente en un sistema calentado.

- 55 El producto precursor de pigmento negro de óxido de hierro se prepara preferentemente mediante:

a) la reacción de soluciones de sal de hierro con compuestos alcalinos y oxidación (procedimiento de precipitación);

- 60 b) oxidación de hierro metálico con compuestos que contienen oxígeno (procedimiento de penniman),

c) oxidación con nitrobenzono (procedimiento de reducción de nitrobenzono), o

- 65 d) separación y tratamiento de productos secundarios que se componen esencialmente de hierro/compuestos de hierro y oxígeno o desechos (pasta de agua residual).

Son ejemplos de producto propulsor de pigmento negro de óxido de hierro todas las modificaciones de óxido o hidróxido de hierro tales como, por ejemplo, goetita, hematita, magnetita, lepidocroquita, así como fases de hidróxido de hierro no caracterizables con mayor detalle, por ejemplo del tratamiento de aguas residuales de distintos niveles de oxidación, así como sus mezclas.

5 El producto precursor de pigmento negro de óxido de hierro se aglomera preferentemente hasta un tamaño de partícula medio de 0,05 a 10 mm.

10 La aglomeración se lleva a cabo preferentemente con empleo de aglutinantes tales como aglutinantes que contienen agua, P-, Si o sulfonato de lignina o una combinación de estos aglutinantes.

El tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 300 a 1.000 °C, en particular de 600 a 850 °C.

15 El tiempo de permanencia promedio del pigmento en el sistema calentado asciende preferentemente a de 3 min a 60 min, en particular, de 4 min a 40 min.

20 El tratamiento térmico se lleva a cabo dependiendo de la composición química y de las propiedades físicas del producto precursor de pigmento negro de óxido de hierro preferentemente en atmósfera ligeramente reductora, inerte o ligeramente oxidante. Preferentemente, el tratamiento térmico se lleva a cabo en condiciones ligeramente oxidantes. Las condiciones ligeramente oxidantes en el sentido de la invención significan un contenido de oxígeno de 0,5 - 3,5 %, preferentemente de 1,5 - 2,5 % con un contenido de monóxido de carbono del 0,0 - 0,5 %, preferentemente del 0,1 - 0,3 % con respecto al gas de proceso seco.

25 La oxidación se lleva preferentemente con gases que contienen oxígeno como agente oxidante.

30 El sistema calentado contiene preferentemente un primer aparato, en el que el producto precursor se arremolina mediante una mezcla de gases dirigida desde abajo hacia arriba, de tal manera que se forma una corriente de una mezcla de gas-sólido que fluye desde abajo hacia arriba a través del primer aparato y que después, dado el caso en un segundo aparato pospuesto, se separan uno de otro los componentes de gas y sólido. Mediante una continua supervisión del gas de proceso se asegura que se desconecte la instalación antes de que se pueda generar una mezcla explosiva de gases.

35 La cantidad de oxígeno en el gas de salida del sistema calentado asciende preferentemente a entre 0,0001 y 0,026 moles de oxígeno por mol de hierro que ha pasado.

40 Una parte de la mezcla de gas-sólido se extrae preferentemente como producto de pigmento negro de óxido de hierro en el fondo del primer aparato. La relación gas-sólido en el primer aparato asciende preferentemente a de 100 a 1.300 Nm<sup>3</sup>/t de pigmento negro de óxido de hierro.

La velocidad del gas en tubo vacío en el primer aparato asciende preferentemente a entre 0,5 y 6 m/s.

El primer aparato es preferentemente un reactor de lecho fluidizado de circulación.

45 El aparato pospuesto es preferentemente un ciclón. Un ciclón en el sentido de la invención es un aparato para la separación de polvo o pequeñas gotas de líquido con ayuda de la fuerza centrífuga y de la gravedad (separador centrífugo). Los ciclones en principio se componen de un recipiente cilíndrico con un fondo que se ahúsa cónicamente, en el que se adentran por la parte superior el tubo de entrada de aire con polvo tangencialmente y el tubo de salida de aire puro verticalmente. La corriente que entra tangencialmente de gas/polvo induce una corriente turbulenta, lanzándose las partículas de polvo más gruesas debido a la fuerza centrífuga contra la pared del cilindro y descendiendo allí debido a la gravedad hasta el fondo, desde donde se pueden descargar. El remolino de gas circulante liberado de polvo invierte su dirección en el fondo de ciclón y abandona el ciclón hacia arriba a través del tubo de salida junto con partículas eventualmente más finas, debido a que el principio de separación no es suficiente para eliminar impurezas del polvo fino con tamaños de partícula <5 µm (Römpf Lexikon Chemie - Versión 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999). Es ventajoso llevar a cabo la reacción con un buen contacto gas-sólido.

60 Esto puede realizarse en un reactor de lecho fluidizado, un lecho fluidizado de circulación, un horno rotativo tubular, un horno rotativo tubular con palas elevadoras, un reactor de lecho fijo o en otras unidades conocidas por el experto en la materia. Las unidades usadas se pueden calentar directa o indirectamente con un combustible adecuado o eléctricamente.

65 Variando de manera adecuada de las condiciones de reacción, en particular contenido de oxígeno y, monóxido de carbono, temperatura de reacción y tiempo de permanencia se pueden ajustar de forma específica las propiedades descritas en las reivindicaciones. Así gracias a un mayor contenido de CO en la atmósfera de gas se reduce la relación Fe(III) / Fe(II), y se generan pigmentos negros de óxido de hierro con un mayor matiz azul. Se puede reducir

la superficie BET mediante aumento de la temperatura de reacción. Correspondientemente se realiza un aumento del tamaño de partícula medio.

5 En una forma de realización preferente se indica la preparación de acuerdo con la figura 1. A este respecto, la instalación de lecho fluidizado de circulación se compone de

- una instalación central (I) que contiene un reactor (A), un ciclón de preseparación (B1), un nivel de precalentamiento (B2) donde se añade el educto (1) y un ciclón de retorno (B3),
- 10 • una depuración de gas de salida (II) que contiene un separador de polvo (C), un quemador de gas de salida (D), un lavador de gas de salida (F) y una chimenea (G),
- un generador de gas de proceso (III) que contiene un quemador de gas (H) donde se quema, por ejemplo, gas natural (2),
- 15 • y una descarga (IV) que contiene un refrigerador de producto (I) donde se descarga el producto (3).

La instalación se describe a continuación con mayor detalle.

20 A través del distribuidor de gas llega gas de reacción, obtenido mediante la combustión de por ejemplo gas natural (2) a una temperatura de 880 °C, al reactor (A), por ejemplo un tubo ascendente, con un diámetro de 1,80 m y una altura de 18 m. A este respecto, en la cabeza del reactor (A) se ajusta una temperatura de 636 °C. El microgranulado de óxido de hierro que se encuentra en el reactor (A) se acelera mediante el gas de proceso con una velocidad de tubo vacío de 2,5 m/s y llega a ciclón de preseparación (B1). El sólido se separa en el ciclón de preseparación (B1)

25 del gas caliente y llega a través de válvulas de vuelta al reactor (A). El gas caliente llega desde el ciclón de preseparación (B1) al nivel de precalentamiento (B2), donde se añade el pigmento que se va a atemperar con 3,5 t/h. El sólido se calienta mediante el gas caliente, después llega al ciclón de retorno (B3). En el ciclón de retorno (B3) se separa el sólido del gas de salida. El sólido llega desde ciclón de retorno (B3) de vuelta al reactor (A). Del reactor (A) se descarga de forma continua sólido, se refrigera en un refrigerador de producto (I) tal como por ejemplo un refrigerador tubular giratorio a temperatura ambiente y a continuación se descarga (3) y se almacena temporalmente en un silo.

30

El gas de proceso se genera preferentemente mediante la combustión de gas natural con aire, devolviéndose una parte del gas de salida desde el ciclón de retorno (B3) después de la eliminación de polvo en el separador de polvo (C) y precalentamiento mediante cambiadores de calor en la combustión de gas de salida (D) de nuevo al quemador de gas (H). El propio gas de salida se lava en el lavado de gas de salida (F) y se evacua a través de una chimenea (G). Mediante ajuste de una relación subestequiométrica de gas-aire en el quemador de gas se ajusta un contenido de monóxido de carbono del 0,30 % en volumen en el gas de proceso. Mediante una lanza de aire en el tubo ascendente se ajusta el contenido de oxígeno necesario para el atemperado ligeramente oxidante del 1,3 % en volumen.

35

40

Preferentemente se lleva a cabo el tratamiento térmico en una atmósfera de gas con la siguiente composición:

- 45 - contenido de vapor de agua del 30 al 50 % en volumen,
- contenido de dióxido de carbono del 2 al 10 % en volumen,
- contenido de oxígeno del 0 al 4 % en volumen,
- 50 - contenido de monóxido de carbono del 0,05 al 1 % en volumen.
- La parte restante se compone en su mayor parte de nitrógeno. Dado el caso pueden estar contenidas también partes de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>.

55 La reacción tiene lugar preferentemente a una temperatura entre 300 y 1000 °C con un tiempo de permanencia de al menos 4 minutos.

Después de tratamiento térmico, el pigmento negro de óxido de hierro se puede someter para el posterior uso a una molienda, micronización, compactación, granulación u otras etapas de confección conocidas por el experto en la materia.

60

En función del fin de uso se puede modificar la superficie del pigmento mediante un tratamiento posterior orgánico o inorgánico.

65 La invención se refiere también al uso de los pigmentos de óxido de hierro para la tinción de dispersiones, plásticos o materiales de construcción inorgánicos u orgánicos. Mediante el tratamiento no se limita en modo alguno el empleo

por ejemplo en colorantes alimentarios, catalizadores, tratamiento de aguas residuales, tóneres y otras aplicaciones conocidas por el experto en la materia para pigmentos negros de óxido de hierro.

5 Los pigmentos negros de óxido de hierro son adecuados por ejemplo para teñir dispersiones inorgánicas u orgánicas, así como para teñir artículos de la industria d pinturas y de barniz, revestimiento, materiales de construcción, plástico, papel, en alimentos y en productos de la industria farmacéutica tales como por ejemplo comprimidos.

10 Mediante los siguientes ejemplos se explica la invención con mayor detalle sin que por ello se deba provocar una limitación de la invención.

## Ejemplos

### I. Descripción de los métodos de medición usados

15

#### I.1. Medición de los valores cromáticos en L64thix, Iluminación

El pigmento se preparó con el Muller en un aglutinante de ensayo no secante. El aglutinante de ensayo ("pasta L64") está compuesto por dos componentes:

20

#### Componente 1

25 SACOLYD® L640 (Krems Chemie AG, AU, aglutinante de resina alquídica a base de aceite de linaza y anhídrido de ácido ftálico) (anteriormente ALKYDAL® L64 (Bayer AG, DE)). Se corresponde con las especificaciones, que se mencionan en las norma DIN EN ISO 787-24 (octubre 1995), ISO 787- 25:1993 y DIN 55983 (diciembre 1983) como requisitos a un aglutinante de ensayo para pigmentos de color.

#### Componente 2

30 LUVOTHIX® HT (Lehmann & Voss & Co., DE, aceite de ricino hidrogenado, modificado, en forma de polvo) como aditivo reológico, que se añade para tixotropar la pasta. Se empleó en una concentración del 5,0 % en peso, con respecto al componente 1.

35 El componente 2 se disolvió en el componente 1 a 75 - 95 °C. La masa enfriada consistente se puso una vez en un laminador de tres cilindros. Con ellos se terminó la pasta L64. Se usó una máquina frotadora de color de plato (Muller), como se describe en la norma DIN EN ISO 8780-5 (abril 1995). Se aplicó un ENGELSMANN JEL 25/53 Muller con un diámetro de plato eficaz de 24 cm. La velocidad de giro del plato inferior ascendió aproximadamente a 75 min-1. Mediante el enganche de un peso de carga de 2,5 kg sobre el estribo de carga se ajustó la fuerza entre los platos a aproximadamente 0,5 kN.

40

45 Como agente de aclarado se usó un pigmento de dióxido de titanio disponible en el mercado, TRONOX® R-KB-2, (Kerr-McGee Corp., US) (anteriormente BAYERTITAN® R-KB-2 (Bayer AG, DE)). R-KB-2 se corresponde en su composición con el tipo R 2 en la norma ISO 591 - 1977. Se dispersaron 0,4 g de pigmento que se iba a ensayar, 2,0 g de TRONOX ® R-KB-2 y 3,0 g de pasta L64 en cinco pasos de 25 vueltas cada uno según el procedimiento descrito en la norma DIN EN ISO 8780-5 (abril 1995) sección 8.1. A continuación se esparció la mezcla de pigmento-pasta en un plato de pasta que en su función se corresponde con el plato de pasta de la norma DIN 55983 (diciembre 1983). La rasqueta perteneciente al plato de pasta se pasó sobre la cavidad del plato rellena de la mezcla de pigmento-pasta, de tal manera que se produjo una superficie lisa. A este respecto se mueve la rasqueta en una dirección con una velocidad de aproximadamente 3 - 7 cm/s. La superficie lisa se mide en el intervalo de pocos minutos.

50

#### Colorímetro

55 Se usó un espectrofotómetro ("colorímetro") con la geometría de medición d/8 sin trampa antibrillante. Esta geometría de medición está descrita en la norma ISO 7724/2-1984 (E), punto 4.1.1, en la norma DIN 5033 parte 7 (julio 1983), punto 3.2.4 y en la norma DIN 53236 (enero 1983), punto 7.1.1.

60 Se aplicó un aparato de medición DATAFLASH® 2000 (Datacolor International Corp., EE.UU). El colorímetro se calibró con un patrón de trabajo cerámico blanco, tal como se describe en la norma ISO 7724/2-1984 (E) punto 8.3. Los datos de reflexión del patrón de trabajo frente a un cuerpo blanco mate ideal están almacenados en el colorímetro, de tal manera que después de la calibración con el patrón de trabajo blanco, todas las mediciones del color hacen referencia al cuerpo blanco mate ideal. La calibración de punto negro se llevó a cabo con un cuerpo hueco negro del fabricante del colorímetro.

**Medición del color**

- El resultado de la medición del color es un espectro de reflexión. Para el cálculo de magnitudes colorimétricas no desempeña papel alguno el tipo de luz con la que se haya realizado la medición (excepto en caso de muestras fluorescentes). A partir del espectro de reflexión se puede calcular cualquier magnitud colorimétrica discrecional. Las magnitudes colorimétricas usadas en este caso se calculan de acuerdo con la norma DIN 6174 (valores CIELAB). Entre otras cosas, se calcula de acuerdo con la norma DIN 6174 el valor cromático "b\*". Para la impresión de color se aplica: cuanto más negativo sea b\*, mayor matiz azul tiene el pigmento de color.
- 10 Está desconectada una trampa antibrillante eventualmente presente. La temperatura de colorímetro y probeta ascendió aproximadamente a 25 °C ± 5 °C.

**I.2. Poder colorante**

- 15 Los valores cromáticos se indican de acuerdo con la medición que se ha descrito anteriormente según la norma DIN 6174 (valores CIELAB). A partir de la medición con iluminación resulta también el poder colorante relativo del pigmento de color medido frente a un pigmento comparativo (en el caso dado: Bayferrox® 318, Véase la tabla 1). Para indicar a partir de estas indicaciones relativas un valor característicos absoluto se calculó la denominada "relación de rebaje". La relación de rebaje se determinó de acuerdo con la norma DIN 53235 parte 1 y parte 2 del
- 20 año 1974 para el valor característico de intensidad de color B 1/9. Se indica de modo ilustrativo con la relación de rebaje la relación de una sustancia que proporciona color con respecto a un componente de mezcla (en el caso dado: TiO<sub>2</sub>), con la que se consigue una intensidad de color (intensidad de coloración) definida de acuerdo con la norma DIN 53235 parte 1 y 2 del año 1974. Una alta relación de rebaje significa que con menos pigmento se puede conseguir la misma profundidad de coloración. Por tanto, un pigmento de este tipo en la aplicación práctica tiene
- 25 mayor poder colorante. Una relación de rebaje para el valor característicos de profundidad de color B 1/9 según la norma DIN 53235 parte 1 y 2 de mayor 1,9 se corresponde con un poder colorante al menos 15 veces superior al Bayferrox® 318.

**I.3. desplazamiento cromático/estabilidad a la reducción**

- 30 La medición del desplazamiento del color en un entorno reductor ("estabilidad de la reducción") se realizó en HDPE según la norma DIN 53772 de septiembre de 1981 mediante una pigmentación al 1 % en HDPE, determinándose la desviación del color de las probetas con aumento de la temperatura de incorporación en comparación con la menor temperatura de ensayo posible de 200 °C. Se determina  $\Delta E^*$  de las muestras, que se producen a 300 °C, 260 °C y
- 35 200 °C (200 °C = menor temperatura de ensayo posible = referencia) de temperatura de incorporación en HDPE, según la norma DIN 6174 de enero de 1979.

- "HDPE" es una abreviatura (según la norma DIN 7728, Tl. 1, 01/1988 derivada de la denominación en inglés. "high density polyethylene") para un polietileno de alta densidad preparado a baja presión. En lugar de la abreviatura HDPE actualmente se usa cada vez más la abreviatura PE-HD. Aparte del HDPE convencional con masas molares de menos de 300 000 g/mol, para fines especiales están disponibles en el mercado polietilenos de alta densidad de mayor peso molecular que se denominan "high molecular weight" HMW-HDPE ( $4 \cdot 10^4 < M_R < 3 \cdot 10^5$ ), "extra high molecular weight" ( $5 \cdot 10^5 < M_R < 1,5 \cdot 10^6$ ) y "ultrahigh molecular weight" UHMW-PE ( $M_R > 3,1 \cdot 10^6$ ) (Römpp Lexikon Chemie - Versión 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).
- 45

La estabilidad en la reducción en el sentido de la solicitud significa que el desplazamiento cromático  $\Delta E^*$  de las probetas de HDPE con aumento de la temperatura de incorporación de 200 °C a 300 °C asciende como máximo a 0,7 unidades.

**50 1.4. Estabilidad a la oxidación**

- La estabilidad de la oxidación en el sentido de la solicitud significa que el producto en el ensayo de IMCO debe presentar una resistencia térmica de al menos 140 °C. La Intergovernmental Maritime Consultative Organization, denominada también IMCO y renombrada a partir de 1982 como International Maritime Organization ("IMO"), es una organización marítima internacional, que se creó en 1948 con el fin de facilitar la colaboración técnica en asuntos navieros entre gobiernos, sobre todo para garantizar la navegación segura y eficaz, así como el control de la contaminación marina por los barcos.
- 55

- Para ensayar la estabilidad a la oxidación de acuerdo con el denominado ensayo IMCO se carga 1 g de producto en un cubo terminable a aire de red de alambre de bronce fosforoso gaza malla 18.000 por cm<sup>2</sup> (malla 350 X 350) con 10 cm de longitud lateral; el cubo se puso en el centro de un horno de laboratorio con circulación de aire interna, se calentó a la temperatura de ensayo 140 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 24 h. En caso de que en el interior de la muestra aparezca una temperatura superior a 200°C, la muestra no es estable según el ensayo IMCO.
- 60

- A este respecto un horno de laboratorio se proporciona con una circulación de aire interna y la posibilidad de control para conseguir temperaturas internas de 140 °C +/- 2 °C. Para la medición de la temperatura se usa un sistema
- 65

adecuado para la medición y el aporte de la temperatura en el horno y en el punto central del cubo. Se usó un termopar de cromo-aluminio de alambre de diámetro 0,27 mm.

### 1.5. Superficie BET

5 La determinación de la superficie BET se realiza a través del procedimiento de gas portador (He:N<sub>2</sub>=90:10) según el procedimiento de un punto, de acuerdo con la norma DIN 66131 (1993). Antes de la medición se calienta la muestra durante 1 h a 140 °C en la corriente de nitrógeno seco. La temperatura de medición asciende a 77 K.

### 10 1.6. Densidad aparente

La densidad aparente se determina en el producto final sin tratamiento adicional del producto a partir de la relación de masa y volumen.

### 15 1.7. Densidad de masa apisonada

La densidad de masa apisonada se determina mediante la norma ISO 787 parte 11 (1995).

### 20 1.8. Distribución de tamaño de partícula medio

Tanto el tamaño de partícula medio a base de una distribución de volumen (D [4,3]) como el tamaño de partícula medio a base de una distribución superficial (D [3,2]) se determina mediante difracción láser (aparato de la empresa Malvern Instruments "Mastersizer-S") en una suspensión acuosa con el 0,1 % de fosfato sódico como coadyuvante de dispersión después de una dispersión con ultrasonidos de dos minutos con 200 W.

25 "D [4,3]" es el valor medio del tamaño de partícula en relación con la distribución de volumen ("diámetro de Herdan").

"D [3,2]" es el valor medio del tamaño de partícula en relación con la distribución superficial ("diámetro de Sauter").

### 30 1.9. Relación de Fe(III)/Fe(II)

La relación Fe(III)/Fe(II) se determina mediante valoración potenciométrica después de disgregación hacia todas las muestras.

### 35 1.10. Índice de absorción

Por "índice de absorción" se entiende la cantidad aceite de linaza refinada para barniz que se absorbe en condiciones establecidas por una muestra de pigmento o carga. El índice de absorción es un parámetro habitual para caracterizar la necesidad de aceite de pigmentos y cargas y se indica como unidad mg/100 g o g/100 g. El índice de aceite se determina de acuerdo con la norma ISO 787 parte 5 (1983).

## II. Ejemplo 1

45 25 m<sup>3</sup> de una pasta compuesta en esencia de hierro y oxígeno de las aguas residuales de los campos lavado, filtración, separación sólido/líquido, así como lotes defectuosos (denominados en lo sucesivo pastas de agua residuales) con una densidad de 1,25 g/cm<sup>3</sup> y 10 m<sup>3</sup> de una pasta de agua residual con una densidad de 1,4 g/cm<sup>3</sup> se dispusieron en un recipiente de agitación y se mezclaron con 4000 l de una solución de hidróxido sódico al 32 %. Mediante insuflación de vapor directo se calentó la mezcla de reacción a 90 °C. Después de adición de 20 m<sup>3</sup> de lodo de sulfato de hierro, que se produce en la depuración de solución de sulfato de hierro en otros campos

50 industriales se agitó durante 90 min, exponiéndose la preparación a gas con 100 m<sup>3</sup>/h de aire. Después de la adición de otros 250 l de solución de hidróxido sódico se agitó de nuevo durante 90 min. A este respecto se obtuvieron 20 t de un pigmento negro de óxido de hierro. Después de la dilución con agua a una densidad de 1,1 g/cm<sup>3</sup> se retiraron las fracciones gruesas en una instalación de hidrociclón.

55 Después del espesado mediante sedimentación y filtración a través de un filtro de tambor de vacío se secó la pasta a través de un secador de pulverización de disco con una temperatura de entrada de gas caliente de 600 °C a una humedad residual del 2 %.

60 El microgranulado obtenido así, con un tamaño de partícula medio de 100 µm se atemperó en un lecho fluidizado circulante. Sin embargo, se ajustaron los siguientes parámetros de proceso:

- velocidad en tubo vacío: 2,5 m/s
- temperatura del gas de proceso: 880 °C
- 65 - temperatura en la cabeza del tubo ascendente: 636 °C

- aplicación de producto: 3,5 t/h
- contenido de CO en el gas de proceso: 0,30 % en volumen

5 - contenido de O<sub>2</sub> en el gas de proceso: 1,3 % en volumen.

10 10 t del pigmento negro producido de este modo se mezclaron en una mezcladora de cinta con 15 l de 1,2-propilenglicol y se molieron a través de un molino de rodillos a rótula hasta un residuo de tamiz < 0,05 % con un ancho de malla de 45 μm. Los datos del pigmento negro de acuerdo con la invención obtenido de este modo est n compiladas en las tablas 1 y 2.

### III. Ejemplo 2

15 25 m<sup>3</sup> de una pasta compuesta en esencia de hierro y oxígeno de las aguas residuales de los campos lavado, filtración, separación sólido/líquido, así como lotes defectuosos etc. (denominados en lo sucesivo pastas de agua residuales) con una densidad de 1,33 g/cm<sup>3</sup> y 30 m<sup>3</sup> de una pasta de agua residual con una densidad de 1,2 g/cm<sup>3</sup> se dispusieron en un recipiente de agitación y se mezclaron con 4500 l de una solución de hidróxido sódico al 32 %. Mediante insuflación de vapor directo se calentó la mezcla de reacción a 90  C. Después de adición de 20 m<sup>3</sup> de lodo de sulfato de hierro, que se produce en la depuración de solución de sulfato de hierro en otros campos

20 industriales se agitó durante 90 min, exponiéndose la preparación a gas con 100 m<sup>3</sup>/h de aire. A continuación se agitó de nuevo durante 90 min. A este respecto se obtienen 27 t de un pigmento negro de óxido de hierro. Después de la dilución con agua a una densidad de 1,03 g/cm<sup>3</sup> se retiraron las fracciones gruesas en una instalación de hidrociclón.

25 Después del espesado mediante sedimentación y filtración a través de un filtro de tambor de vacío se secó la pasta a través de un secador de pulverización de disco con una temperatura de entrada de gas caliente de 475  C a una humedad residual del 2,5 %.

30 El microgranulado obtenido así con un tamaño de partícula medio de 100 μm se atemperó en un lecho fluidizado circulante descrito en el ejemplo 1. Sin embargo, se ajustaron los siguientes parámetros de proceso:

- velocidad en tubo vacío: 2,2 m/s
- temperatura del gas de proceso: 900  C
- temperatura en la cabeza del tubo ascendente: 698  C
- aplicación de producto: 3,4 t/h

40 - contenido de CO en el gas de proceso: 0,12 % en volumen

- contenido de O<sub>2</sub> en el gas de proceso: 1,8 % en volumen.

45 10 t del pigmento negro producido de este modo se mezclaron en una mezcladora de cinta con 15 l de 1,2-propilenglicol y se molieron a través de un molino de rodillos a rótula hasta un residuo de tamiz < 0,003 % con un ancho de malla de 45 μm. Los datos del pigmento negro de acuerdo con la invención obtenido de este modo est n compiladas en las tablas 1 y 2.

### Ejemplos comparativos

50 El pigmento comparativo es el Bayferrox® 318, Bayferrox® 318M, y Bayferrox® 306 de la empresa Lanxess Deutschland GmbH, disponible en el mercado, así como dos ejemplos comparativos. Primero se preparó según el documento EP 187434 ejemplo 1, el segundo es un pigmento negro de precipitación habitual que est  preparado según un procedimiento de precipitación. Tales pigmentos se pueden preparar por ejemplo según el documento DE 2 618058 A1 ejemplo 5.

55

**Tabla 1:**

	$\Delta E^*$ a 260 °C en HDPE	$\Delta E^*$ a 300 °C en HDPE	b* (matiz azul) iluminación en L64	Poder colorante iluminación en L64 frente a Bayferrox® 318	Relación de rebaje para valor característico de intensidad de color B 1/9	Estabilidad IMCO a 140 °C
Ejemplo 1	0,5	1,2	- 4,5	118%	2,23	Sí
Ejemplo 2	0,5	1,1	- 4,0	130%	2,43	Sí
Bayferrox® 318	1,1	2,7	- 3,7	100%	1,88	Sí
Bayferrox® 318	1,4	3,2	- 2,6	134%	2,53	Sí
Bayferrox® 306	0,6	1,4	- 4,8	90%	1,70	Sí
EP 187434	0,5	0,9	- 4,6	220%	4,16	No
Ejemplo 1						
DE 2 618058 A1	0,2	0,6	- 6,1	110%	2,08	No
Ejemplo 5						



= la propiedad no satisface las exigencias.

**Tabla 2:**

	Fe(III)/Fe(II)	BET m <sup>2</sup> /g	Densidad de masa apisonada g/cm <sup>3</sup>	Densidad aparente g/cm <sup>3</sup>	Índice de absorción g/100 g
Ejemplo 1	2,77	9,7	1,03	0,70	19,0
Ejemplo 2	2,83	9,6	1,05	0,64	19,2
Bayferrox® 318	3,51	10,2	1,23	0,75	19
Bayferrox® 306	3,20	12,6	1,43	0,9	20
Bayferrox® 318	3,30	10,7	1,4	0,9	18
EP 187434 Ejemplo 1	2,38	7,9	1,51	0,94	16
EP 2 618058 A1 Ejemplo 5	2,36	4,2	0,75	0,37	25,6

**REIVINDICACIONES**

1. Pigmento negro de óxido de hierro que

- 5       • presenta con la incorporación en HDPE un desplazamiento cromático  $\Delta E^*$  según la norma DIN 53772 y la norma DIN 6174 a 260 °C de  $< 0,7$ , en particular de  $< 0,5$  y
- a 140 °C presenta estabilidad a la oxidación según el ensayo IMCO y
- presenta una relación de rebaje para el valor característico de intensidad de color B 1/9 según la norma DIN 53235 partes 1 y 2 de  $> 1,9$  y
- 10      • presenta un valor  $b^*$  de acuerdo con la norma DIN 6174, medido en iluminación en L64 de  $< - 3,9$ , en particular de  $< - 4,3$ .

2. Pigmento negro de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el pigmento negro de óxido de hierro presenta con la incorporación en HDPE un desplazamiento cromático  $\Delta E^*$  según la norma DIN 53772 y la norma DIN 6174 a 300 °C de  $< 1,5$ , en particular de  $< 1,2$ .

15

3. Uso de los pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 para la tinción de dispersiones orgánicas o inorgánicas, así como para la tinción de artículos de la industria de pinturas y barnices, revestimientos, materiales de construcción, plástico, papel, en alimentos y en productos de la industria farmacéutica, preferentemente en comprimidos.

20

Fig. 1: Diagrama esquemático de la instalación de lecho fluidizado de circulación

