

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 914**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/24** (2006.01)

**C04B 14/30** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

**C08K 3/22** (2006.01)

**C08K 9/04** (2006.01)

**C04B 103/54** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2007 E 07009133 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 1857506**

54 Título: **Pigmentos de óxido de hierro estables frente a la oxidación, procedimiento para su preparación así como su uso**

30 Prioridad:

**18.05.2006 DE 102006023244**

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

**17.10.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FRIEDRICH, HOLGER, DR.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 637 914 T3

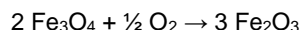
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 de óxido de hierro estables frente a la oxidación, procedimiento para su preparación así como su uso

5 La presente invención se refiere a pigmentos de óxido de hierro estables frente a la oxidación, que presentan un revestimiento de al menos una sustancia orgánica, a su preparación y a su uso.

10 Los pigmentos de óxido de hierro que contienen hierro en el estado de oxidación +2, representan en comparación con el óxido de hierro(III) -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - fases termodinámicamente inestables. Éstos pueden oxidarse parcial o completamente en presencia de aire u oxígeno, por ejemplo



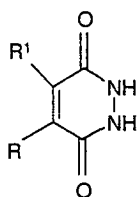
15 Tales reacciones se conocen, por ejemplo, en pigmentos de negro de óxido de hierro, que en su composición y estructura corresponden a la magnetita. El pigmento pierde mediante la oxidación su propiedad más importante, el color, y por consiguiente se vuelve inservible. La tendencia a la oxidación crece a medida que crece también la finura y por consiguiente la superficie específica de los pigmentos.

20 Lo mismo se aplica para mezclas de negro de óxido de hierro con otros pigmentos de color de óxido de hierro - rojo de óxido de hierro o amarillo de óxido de hierro - tal como se preparan para tonos de color marrones.

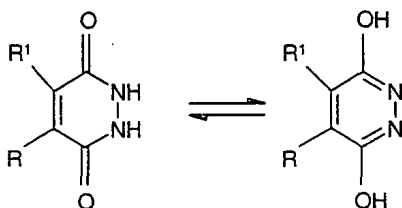
25 Si en el caso de los pigmentos de color es la pérdida de las propiedades coloristas lo que los hace inservibles, entonces en el caso de los pigmentos magnéticos que contienen hierro(II) es la pérdida de las propiedades magnéticas la que se produce igualmente mediante la oxidación. Son vulnerables sobre todo pigmentos de magnetita finamente divididos así como fases mixtas entre magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) con alto contenido de hierro(II). Sin embargo, son sensibles a la oxidación también fases mixtas de magnetita y/o ferrita, como por ejemplo ferrita de cobalto y aquellos pigmentos magnéticos que están compuestos de un núcleo de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y de una envoltura que rodea este núcleo de óxidos metálicos magnéticos - en particular del hierro y del cobalto. En la bibliografía técnica se encuentra además de la designación de fase mixta también la expresión "bertolida" para las composiciones aquí descritas.

35 Por el documento DE 27 44 598 A1 se conoce reducir la sensibilidad a la oxidación de partículas de magnetita ferrimagnéticas finamente divididas mediante el tratamiento con compuestos orgánicos heterocíclicos. Este tratamiento causa en comparación con los pigmentos no tratados una mejora considerable, que sin embargo no puede aumentar por encima de un determinado nivel. Han resultado especialmente eficaces morfolina, N-(3-aminopropil)-morfolina, N-(2-hidroxietil)-piperazina, 1,2,4-triazol y 3-amino-1,2,4-triazol. Los heterociclos usados se adsorben a este respecto únicamente de manera física en el pigmento y por tanto entran en las partes constituyentes solubles en agua. A partir de esto pueden resultar incompatibilidades en distintos sistemas de aglutinante. El tratamiento de las partículas de magnetita con el compuesto orgánico heterocíclico se realiza además con una atmósfera no oxidante, y puede excluirse la presencia de aire. Por tanto, el procedimiento es costoso.

40 El documento DE 41 39 052 A1 divulga pigmentos de óxido de hierro, que para el aumento de la estabilidad frente a la oxidación del aire se revisten con hidrazidas cíclicas de ácidos carboxílicos de fórmula general

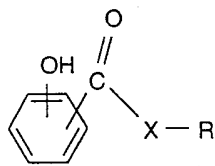


45 Preferentemente se usan "hidrazida de ácido ftálico" e "hidrazida de ácido maleico". En el caso de todos los compuestos de la fórmula general mencionada anteriormente se trata sin embargo con consideración más exacta únicamente de derivados de piridazina sustituidos con 3,6-dihidroxi, dado que con respecto a los compuestos de la fórmula general mencionada anteriormente existe la siguiente forma tautomérica.



Para "hidrazida de ácido ftálico" e "hidrazida de ácido maleico" son usuales por tanto también las designaciones 1,4-dihidroxi-ftalazina o 3,6-dihidroxipiridazina. En este sentido, en el caso de las hidrazidas cíclicas de ácidos carboxílicos divulgadas en el documento DE 41 39 052 A1 se trata de heterociclos que contienen nitrógeno sencillos. Éstos se adsorben - tal como se ha mencionado ya anteriormente - únicamente de manera física en el pigmento y entran por tanto en las partes constituyentes solubles en agua. A partir de esto pueden resultar incompatibilidades en distintos sistemas de aglutinantes.

El documento DE 37 26 048 A1 describe un revestimiento de pigmentos de óxido de hierro con derivados del ácido benzoico que corresponden a la fórmula general



en la que significa  
X = O o NH y

R = un resto alquilo o alquileo lineal o ramificado eventualmente sustituido con 1 a 30 átomos de C o un resto cicloalquilo eventualmente sustituido con 5 a 12 átomos de C o un resto arilo eventualmente sustituido con 5 a 10 átomos de C o hidrógeno. Se prefieren especialmente ésteres de ácido salicílico que contienen componentes alcohol alifáticos con 2 a 18 átomos de C, por ejemplo éster octílico de ácido salicílico o éster dodecílico de ácido salicílico. Los derivados usados del ácido benzoico de fórmula general se adsorben a este respecto únicamente de manera física en el pigmento y por tanto entran en las partes constituyentes solubles en agua. A partir de esto pueden resultar incompatibilidades en distintos sistemas de aglutinantes.

En el estado de la técnica se han descrito también numerosos revestimientos inorgánicos o revestimientos de mezclas de sustancias inorgánicas y orgánicas para mejorar la estabilidad frente a la oxidación de pigmentos de óxido de hierro.

Así se describe en el documento DE 32 11 327 A1 el tratamiento posterior con compuestos que contienen boro. Como tales se tienen en consideración ácido *orto*-bórico, ácido *tetra*-bórico, ácido *meta*-bórico, trióxido de diboro vítreo, trióxido de diboro cristalino, borato de trimetilo, borato de trietilo, complejos de ácido bórico con compuestos de polihidroxi y sales de ácidos bóricos, tal como por ejemplo  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaB}_3\text{O}_5\text{OH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  o  $\text{NaBO}_2$ . También se mencionan compuestos de boro/nitrógeno o compuestos de boro-azufre. Preferentemente se usan como compuestos de boro óxidos de boro, ácidos bóricos y/o sales de ácidos bóricos, de manera especialmente preferente ácido *orto*-bórico y/o trióxido de diboro. En los ejemplos divulgados se añade ácido *orto*-bórico pulverizado y trióxido de diboro pulverizado. Los pigmentos estabilizados con ácido bórico presentan una estabilidad frente a la oxidación comparable a los pigmentos revestidos con compuestos heterocíclicos, con reducción simultánea de las proporciones solubles en agua.

El documento DE 43 22 886 A1 divulga pigmentos de óxido de hierro, que están revestidos con óxidos o hidróxidos del boro, aluminio y/o silicio así como con ácidos carboxílicos aromáticos de fórmula general



en la que Ar representa un compuesto aromático eventualmente sustituido con halógeno,  $\text{NH}_2$ , OH, NHR,  $\text{NR}_2$ , OR o R, en el que R representa un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 30 átomos de C o un resto arilo eventualmente sustituido con 6 a 10 átomos de C y X representa hidrógeno, álcali,  $\text{NR}_4^1$  con  $\text{R}^1 = \text{H}$ , alquilo y/o arilo,  $\frac{1}{2}$  alcalinotérreo,  $\frac{1}{3}$  Al o  $\frac{1}{3}$  Fe y n representa un número entero de 1 a 10. En los ejemplos divulgados se añaden mezclas de ácido bórico y ácido benzoico o de ácido bórico y ácido 4-hidroxibenzoico.

Una comisión de expertos de la Unión Europea ha propuesto clasificar ácido bórico, boratos del ácido *orto*-bórico, como por ejemplo  $\text{Na}_3\text{BO}_3$ , o del ácido *tetra*-bórico, como por ejemplo  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  así como trióxido de diboro como tóxico para la reproducción (amenazante para la reproducción) de la categoría 2 (sustancias que, debido a los hallazgos experimentales en animales unívocos u otra información relevante, debían considerarse como teratogénico o como perjudiciales para la capacidad reproductora en seres humanos) y como "tóxico" (designación de peligro T) (véase el protocolo de una consulta de expertos en la UE "Commission Working Group of Specialised Experts in the Field of Reprotoxicity", Ispra, 05-06 de octubre 2004 - fecha del protocolo del 22 de noviembre 2004). En el 08 de septiembre de 2005, el Comité Técnico de UE "Classification and Labeling" ha tratado finalmente los compuestos mencionados anteriormente. Con acuerdo mayoritario se siguió la recomendación de la comisión de expertos y se fijó para estos grupos de sustancias la clasificación de "tóxico para la reproducción categoría 2". Se aplican las frases R 60 (puede perjudicar la capacidad reproductora) y 61 (puede dañar al niño en el seno materno) así como la designación de peligro T ("tóxico") (véase el protocolo de la junta del Comité Técnico de

UE "Classification and Labeling", Arona, 08 de septiembre 2005). La manipulación de estas sustancias, o su uso en el proceso de producción para la estabilización de los pigmentos de óxido de hierro que contienen hierro(II), requiere con ello correspondientes medidas para la protección de los trabajadores y del medio ambiente. Por este motivo es deseable la sustitución de los compuestos mencionados anteriormente.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar pigmentos de óxido de hierro que contienen hierro(II) estables frente a la oxidación, que presentaran una estabilidad frente a la oxidación al menos tan buena como los pigmentos de óxido de hierro que contiene boro, sin embargo que pudieran prepararse sin el uso de sustancias inorgánicas en una etapa usando sustancias orgánicas habituales en el comercio.

Este objetivo se consiguió mediante pigmentos de óxido de hierro con un contenido de hierro(II) de al menos el 5 % en peso, calculado como FeO, que presentan un revestimiento orgánico, de acuerdo con la reivindicación 1. La estabilidad frente a la oxidación se determina de acuerdo con el ensayo de estabilidad frente a la oxidación divulgado en los ejemplos.

Los pigmentos de óxido de hierro presentan preferentemente una estabilidad frente a la oxidación de  $\geq 20$  °C en comparación con el pigmento de óxido de hierro no revestido.

Por "alifático" se entiende en el contexto de la invención compuestos cuyos átomos de C están dispuestos en cadenas - a diferencia de los compuestos isocíclicos, en los que los átomos de C forman anillos. Con ello se igualan compuestos alifáticos a los compuestos acíclicos, cuyos subgrupos son los alcanos, alquinos o alquenos con cadenas no ramificadas o ramificadas.

Por "alicíclicos" se entiende en el contexto de la invención - tal como se ha indicado ya la denominación formada por la contracción de los dos términos "alifático" y "cíclico" - compuestos cuyos átomos de C están dispuestos en anillos. Alicíclico representa por tanto también como sinónimo cicloalifático. Los compuestos alicíclicos pertenecen por consiguiente al grupo de los compuestos isocíclicos y comprenden por tanto cicloalcanos, cicloalquenos y cicloalquinos. Los compuestos aromáticos y compuestos heterocíclicos así como los representantes saturados de los compuestos heterocíclicos no son válidos como alicíclicos en el sentido de esta invención.

Por "aromático" se entiende en el contexto de la invención únicamente compuestos aromáticos carbocíclicos, en los que los miembros de anillo están constituidos solo por átomos de C. A esto pertenecen entre otros benceno así como compuestos que contienen varios anillos de benceno condensados, como por ejemplo naftaleno, antraceno o fenantreno. Los heterociclos, en los que los átomos de C no están dispuestos exclusivamente en el anillo o en los anillos, no son válidos como aromáticos en el sentido de esta invención.

Los compuestos alicíclicos y aromáticos en el sentido de esta invención pueden englobarse también por el concepto general "carbociclos", dado que los miembros de anillo en ambos casos están constituidos solo por átomos de C.

Por el estado de oxidación máximo posible del elemento X se entiende en el contexto de la invención la carga del correspondiente elemento, que tendría un átomo del elemento X, cuando en su compuesto rico en oxígeno se asignan todos los electrones de los enlaces que parten del átomo X al oxígeno más electronegativo. La tabla 1 muestra también un resumen del estado de oxidación máximo posible del elemento X. El estado de oxidación realmente existente del elemento X en el compuesto de fórmula general (I) puede desviarse de este estado de oxidación máximo posible.

Es característico de los compuestos orgánicos de fórmula general (I) que están constituidos por un átomo X central, al que están unidos directamente tanto los átomos de oxígeno, como también los sustituyentes  $R^3$ ,  $(OR^2)$  y  $R^1$ . A este respecto está unido el sustituyente o están unidos los sustituyentes  $OR^2$  en cada caso a través de un enlace X-O al átomo X central.

X representa P (fósforo) o S (azufre).

$R^2$  o  $R^1$  representa preferentemente un resto alifático saturado lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C, preferentemente con 1 a 8 átomos de C.

$R^2$  o  $R^1$  representa preferentemente un resto aromático con 6 a 14 átomos de C, que se deriva de benceno, naftaleno o antraceno.

$R^3$  representa Cl,  $NH_2$  o OM, en el que M es hidrógeno, un compuesto de amonio o un metal alcalino, en particular sodio o potasio.

El revestimiento orgánico está constituido por al menos un compuesto de fórmula general (I), en la que el índice a corresponde al estado de oxidación máximo posible del elemento X menos 4. El índice a es por consiguiente siempre un número entero. La tabla 1 proporciona un resumen de la relación entre el elemento X, su estado de oxidación máximo posible y el índice a que resulta de esto.

Tabla 1

| Elemento X    | Estado de oxidación máximo posible de X | Índice a |
|---------------|---|----------|
| Si (silicio)  | +4                                      | 0        |
| Sn (estaño)   | +4                                      | 0        |
| Ti (titanio)  | +4                                      | 0        |
| Zr (zirconio) | +4                                      | 0        |
| P (fósforo)   | +5                                      | 1        |
| S (azufre)    | +6                                      | 2        |

5 Para el caso de que  $b = 0$ , los compuestos de fórmula general (I) no disponen de sustituyentes  $R^3$ . Para el caso de que  $b \geq 1$  disponen los compuestos de fórmula general (I) en cualquier caso de al menos un sustituyente  $R^3$  en el átomo X. Este sustituyente puede encontrarse directamente como grupo iónico en forma de  $O^+M$  o también como Br o Cl. Estos sustituyentes pueden hidrolizarse con agua o humedad del aire y pueden reaccionar para dar un sustituyente  $R^3 = OH$ . Así, por ejemplo para el caso de que  $X = Si$  y  $R^3 = Cl$ , se hidroliza(n) el (los) enlace(s) Si-Cl con acción de la humedad para dar Si-OH. Mediante las condiciones  $b < (8 \text{ menos el estado de oxidación máximo posible del elemento X})$  se garantiza que al menos está unido todavía un sustituyente ( $OR^2$ ) o  $R^1$  en el átomo X. Mediante esto se garantiza que el revestimiento no se realice con compuestos inorgánicos tales como por ejemplo  $Si(OM)_4$ ,  $SO_2(OM)_2$ ,  $PO(OM)_3$  y etcétera, en los que M es hidrógeno, un compuesto de amonio o un metal alcalino, por ejemplo sodio o potasio.

15 La tabla 2 proporciona un resumen de los índices c y d, tal como pueden seleccionarse dependiendo del estado de oxidación máximo posible del elemento X y del índice b. Los ejemplos mencionados servirán para la explicación. Por motivos sistemáticos y por motivos de claridad están indicados en los ejemplos en la tabla 2 también los índices que son uno, aunque esto no sea necesario desde el punto de vista químico.

20 Los compuestos orgánicos de fórmula general (I) contienen preferentemente aún agua y se usan en forma de sus hidratos.

Como compuestos orgánicos se usan preferentemente ácido bencenosulfónico y/o ácido p-toluenosulfónico en cada caso en forma del ácido libre, como amida de ácido o como sal de metal alcalino.

25 Los compuestos orgánicos de fórmula general (I) se encuentran preferentemente en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 al 3 % en peso, en el pigmento revestido.

30 En los pigmentos de negro de óxido de hierro habituales con un contenido de hierro(II) entre el 17 y el 28 % en peso, calculado como FeO, y superficies específicas inferiores a  $23 \text{ m}^2/\text{g}$ , medidas con ayuda del procedimiento de adsorción en un punto de nitrógeno según BET (norma DIN 66131/ISO 9277) se encuentran preferentemente los compuestos orgánicos de fórmula general (I) en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 al 3 % en peso, en el pigmento revestido.

35 Los pigmentos usados para el almacenamiento magnético de señales están más finamente divididos que los pigmentos de negro de óxido de hierro (superficies BET – determinadas según el procedimiento de adsorción en un punto de nitrógeno – superiores a  $23 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y con contenidos en hierro(II) igualmente altos que corresponden a su superficie específica, que puede superar sin más  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ , requieren cantidades de adición más grandes de los compuestos orgánicos de fórmula general (I).

40 Si el contenido de hierro(II) es más bajo, tal como puede ser esto el caso por ejemplo en los pigmentos magnéticos anteriormente descritos, envueltos con óxidos de metal magnéticos, entonces puede reducirse de manera correspondiente la cantidad de adición. La cantidad de tratamiento necesaria en el caso individual respectivo para obtener la estabilidad frente a la oxidación deseada puede determinarse por lo demás por el experto con ayuda de algunos ensayos de prueba de acuerdo con el ensayo de estabilidad frente a la oxidación divulgado sin dificultades.

45 Los pigmentos de óxido de hierro presentan preferentemente un contenido de humedad residual del  $< 5 \%$  en peso, preferentemente del  $< 3,5 \%$  en peso. Esto puede conseguirse eventualmente mediante un secado posterior.

Tabla 2

| Estado de oxidación máximo posible de X | 8 menos el estado de oxidación máximo posible de X | índice a resultante e | Opciones posibles para el índice b  | Opciones posibles para los índices c y d   | Ejemplos  |
|---|--|-----------------------|---|--|---|
| +4<br>para X = Si,<br>Sn, Ti,<br>Zr     | 4  | 0                     | 0   | c = 0 y d= 4<br>o<br>c = 1 y d= 3<br>o<br>c = 2 y d= 2<br>o<br>c = 3 y d= 1<br>o<br>c = 4 y d= 0 | $XR^1_4$<br>$X(OR^2)_1R^1_3$<br>$X(OR^2)_2R^1_2$<br>$X(OR^2)_3R^1_1$<br>$X(OR^2)_4$ |
|   |  |                       | 1   | c = 0 y d= 3<br>o<br>c = 1 y d= 2<br>o<br>c = 2 y d= 1<br>o<br>c = 3 y d= 0                      | $XR^3_1R^1_3$<br>$XR^3_1(OR^2)_1R^1_2$<br>$XR^3_1(OR^2)_2R^1_1$<br>$XR^3_1(OR^2)_3$ |
|   |  |                       | 2   | c = 0 y d= 2<br>o<br>c = 1 y d= 1<br>o<br>c = 2 y d= 0   | $XR^3_2R^1_2$<br>$XR^3_2(OR^2)_1R^1_1$<br>$XR^3_2(OR^2)_2$                          |
|   |  |                       | 3   | c = 1 y d= 0<br>o<br>c = 0 y d= 1  | $XR^3_3(OR^2)_1$<br>$XR^3_3R^1_1$   |
|   |  |                       | 4 no posible, dado que la condición $b < (8 \text{ menos el estado de oxidación máximo posible del elemento X})$ no se cumple | Ninguna  | Ninguno   |
| +5<br>para X= P                         | 3  | 1                     | 0   | c = 0 y d= 3<br>o<br>c = 1 y d= 2<br>o<br>c = 2 y d= 1<br>o<br>c = 3 y d= 0                      | $XO_1R^1_3$<br>$XO_1(OR^2)_1R^1_2$<br>$XO_1(OR^2)_2R^1_1$<br>$XO_1(OR^2)_3$         |
|   |  |                       | 1   | c = 0 y d= 2<br>o<br>c = 1 y d= 1<br>o<br>c = 2 y d= 0   | $XO_1R^3_1R^1_2$<br>$XO_1R^3_1(OR^2)_1R^1_1$<br>$XO_1R^3_1(OR^2)_2$                 |
|   |  |                       | 2   | c = 1 y d= 0<br>o<br>c = 0 y d= 1  | $XO_1R^3_2(OR^2)_1$<br>$XO_1R^3_2R^1_1$   |
|   |  |                       | 3 no posible, dado que la condición $b < (8 \text{ menos el estado de oxidación máximo posible del elemento X})$ no se cumple | Ninguna  | Ninguno   |
|   |  |                       | 0   | c = 0 y d= 2<br>o<br>c = 1 y d= 1<br>o<br>c = 2 y d= 0   | $XO_2R^1_2$<br>$XO_2(OR^2)_1R^1_1$<br>$XO_2(OR^2)_2$                                |
| +6<br>Para X = S                        | 2  | 2                     | 1   | c = 1 y d= 0<br>o<br>c = 0 y d= 1  | $XO_2R^3_1(OR^2)_1$<br>$XO_2R^3_1R^1_1$   |
|   |  |                       | 2 no posible, dado que la condición $b < (8 \text{ menos el estado de oxidación máximo posible del elemento X})$ no se cumple | Ninguna  | Ninguno   |

Los pigmentos de óxido de hierro térmicamente estables de acuerdo con la invención se encuentran o bien como polvo o en forma de granulado. Por "granulado" se entiende en el contexto de la invención cualquier material cuyo tamaño de grano promedio ha aumentado en comparación con los materiales de partida mediante una etapa de tratamiento. "Granulado" comprende por tanto no solo granulados por pulverización y granulados por compactación, sino también por ejemplo productos de un tratamiento en mojado o en húmedo con posterior trituración y productos de etapas de procesamiento secas o esencialmente secas, por ejemplo granulados preparados secos, briquetas y similares. En un granulado presenta al menos el 85 % de partículas un tamaño de partícula en el intervalo de 60  $\mu\text{m}$  a 3000  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 80  $\mu\text{m}$  a 1500  $\mu\text{m}$ .

La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de pigmentos de óxido de hierro, caracterizado por que se mezclan pigmentos de óxido de hierro con un contenido de Fe(II) de al menos el 5 % en peso, calculado como FeO, con al menos un compuesto de fórmula general (I) y la mezcla se seca eventualmente y/o se muele, en el que los pigmentos de óxido de hierro obtenidos presentan una estabilidad frente a la oxidación de acuerdo con el ensayo de estabilidad frente a la oxidación de  $\geq 10$  °C en comparación con el pigmento de óxido de hierro no revestido. La preparación de los pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la invención puede realizarse o bien partiendo del pigmento seco o también en la fase húmeda (suspensión o pasta). Los pigmentos de óxido de hierro con un contenido de Fe(II) de al menos el 5 % en peso, calculado como FeO, se mezclan preferentemente en una suspensión o pasta con al menos un compuesto de fórmula general (I) y la mezcla se seca y eventualmente se muele, en el que los pigmentos de óxido de hierro obtenidos presentan una estabilidad frente a la oxidación de acuerdo con el ensayo de estabilidad frente a la oxidación de  $\geq 10$  °C en comparación con el pigmento de óxido de hierro no revestido.

La suspensión de pigmento es preferentemente una suspensión o pasta procedente del proceso de preparación de pigmentos.

La suspensión de pigmento es preferentemente una nueva dispersión de partículas aglomeradas.

Los pigmentos de óxido de hierro preferentemente se exponen finalmente a un tratamiento de la temperatura a de 200 °C a 800 °C en una atmósfera no oxidante o débilmente oxidante.

En el caso de los pigmentos de óxido de hierro que van a estabilizarse, con un contenido de hierro(II) de al menos el 5 % en peso, calculado como FeO, puede tratarse de pigmentos de color como negro de óxido de hierro y/o marrón de óxido de hierro, sin embargo pueden ser también pigmentos magnéticos como magnetita o fases mixtas de magnetita con maghemita y/o ferritas o magnetitas envueltas con óxidos metálicos magnéticos u óxidos de hierro con un estado de oxidación entre magnetita y maghemita.

La preparación de pigmentos de óxido de hierro que contienen hierro(II) se ha descrito en la bibliografía. Éstos son accesibles mediante muchos procedimientos. Los pigmentos de negro de óxido de hierro se preparan a escala técnica principalmente según dos procedimientos (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, tomo A20, página 297, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1992): el procedimiento de precipitación, en el que se hacen precipitar soluciones de sal de hierro(II) con conducción de aire a aproximadamente 90 °C en la proximidad del punto neutro con álcalis, hasta que se haya conseguido la proporción de Fe(III)/Fe(II) deseada, y el procedimiento Laux, en el que se reduce nitrobenzeno con hierro metálico para dar anilina y que puede controlarse de modo que se produzcan pigmentos de negro de óxido de hierro de color intenso.

Dependiendo del procedimiento de preparación y de la pureza de las materias primas usadas pueden contener los pigmentos de negro de óxido de hierro en cantidades variables, habitualmente hasta el 5 % en peso, partes constituyentes secundarias como por ejemplo  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Normalmente se encuentra también la proporción de Fe(III)/Fe(II) por encima del valor numérico teórico de 2.

Los pigmentos de marrón de óxido de hierro que contienen hierro(II) se preparan en la mayor parte mediante mezclado de amarillo de óxido de hierro y/o rojo de óxido de hierro con negro de óxido de hierro (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, véase anteriormente).

Para la preparación de pigmentos magnéticos de óxido de hierro que contienen hierro(II) (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, tomo A20, página 330, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1992) se parte en la mayoría de los casos de  $\alpha$ -FeOOH o  $\gamma$ -FeOOH, se seca, se deshidrata y se reduce a de 350 °C a 600 °C con hidrógeno para dar  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , fases mixtas de magnetita y maghemita pueden obtenerse mediante oxidación parcial de los pigmentos magnéticos en condiciones suaves. Los pigmentos de fases mixtas ("bertolida") de magnetita con maghemita y/o ferritas se preparan habitualmente, precipitándose conjuntamente metales que forman ferritas, como por ejemplo Zn, Mn, Co, Ni, Ca, Mg, Ba, Cu o Cd como óxidos o hidróxidos en la preparación de los productos previos de FeOOH o bien aplicándose sobre pigmentos de FeOOH preparados y convirtiendo éstos. También pueden protegerse aquellos pigmentos magnéticos especiales que se preparan mediante aplicación de un revestimiento de óxidos metálicos magnéticos, en particular del hierro y del cobalto, sobre un núcleo de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o un óxido de hierro con un estado de oxidación entre  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Según el primer procedimiento de acuerdo con la invención se mezclan los pigmentos de óxido de hierro que contienen hierro(II) preparados de manera en sí conocida con al menos un compuesto orgánico de fórmula general (I). Los compuestos orgánicos se llevan de manera conveniente previamente a un estado finamente dividido. Éstos pueden mezclarse sin embargo también en forma de una solución o suspensión en medio acuoso y/u orgánico. Para el mezclado pueden usarse aparatos técnicos habituales, como por ejemplo mezcladoras que trabajan de manera neumática, mezcladora de paletas, mezcladora de husillo, mezcladoras de tambor o mezcladoras de cono. El mezclado puede realizarse a temperatura ambiente o sin embargo también a temperaturas más altas que la temperatura ambiente. Se trabaja generalmente en presencia de aire, sin embargo puede ser ventajoso, en caso de aplicación de temperaturas más altas, el uso de gases inertes, como por ejemplo nitrógeno. Si se mezclan solo pequeñas cantidades de uno o varios compuestos orgánicos de fórmula general (I) con grandes cantidades de pigmento, entonces puede ser ventajosa la preparación de una mezcla previa. La mezcla obtenida se muele entonces eventualmente. Para ello son adecuados los agregados de molienda de distinto tipo, como por ejemplo molinos de cilindros, molinos de muelas verticales, molinos pendulares, molinos de martillos, molinos de clavijas, turbomolinos, molinos de bolas o molinos de chorro. La molienda puede realizarse a temperatura ambiente o a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, eventualmente bajo gases inertes, como por ejemplo nitrógeno. Eventualmente se calienta a continuación a temperaturas hasta 800 °C en atmósfera inerte o que contienen solo baja cantidad de oxígeno.

Según el segundo procedimiento de acuerdo con la invención se mezclan los pigmentos de óxido de hierro que contienen hierro (II) preparados de manera conocida en sí, en primer lugar en suspensión o pasta con al menos un compuesto orgánico de fórmula general (I). La adición de los compuestos orgánicos en la fase húmeda es ventajosa, dado que en la suspensión es posible sin problemas la adición y el entremezclado de los compuestos orgánicos de fórmula general (I). Como medio de suspensión se usa en general agua, sin embargo es posible en principio también el uso de medios acuoso/orgánicos o puramente orgánicos. La suspensión de pigmento o pasta es preferentemente una suspensión procedente del procedimiento de preparación de pigmentos. Los compuestos orgánicos de fórmula general (I) pueden añadirse a la suspensión en un momento discrecional antes, durante o tras la preparación del pigmento. La suspensión de pigmento puede ser sin embargo también una dispersión nueva de partículas ya aglomeradas, para preparar partiendo de polvo de pigmento de manera dirigida una suspensión de pigmento para el tratamiento con al menos un compuesto orgánico de fórmula general (I). El tratamiento puede realizarse en todos los casos a temperatura ambiente o temperatura más alta, eventualmente bajo atmósfera de gas inerte. La duración de tratamiento asciende preferentemente a de un minuto a algunas horas. El pigmento tratado se seca en otra etapa de procedimiento. Para la etapa de secado está a disposición para el experto una serie de agregados. En este punto pueden mencionarse solo secadora con canales, secadora de paso continuo, secadora de pisos, secadora de cilindros, secadora de tambor, secadora tubular, secadora de paletas, o también secadora de cámara-bandeja que trabaja de manera discontinua. El secado se realiza preferentemente mediante secado por pulverización o secado en lecho fluidizado. Preferentemente se usan secadoras por pulverización, que trabajan con discos o boquillas pulverizadores en procedimiento de corriente continua o contracorriente. Dependiendo del agregado de secado seleccionado puede ser necesario que siga aún una etapa de molienda. El pigmento revestido, secado se muele entonces como en el primer procedimiento eventualmente y se calienta eventualmente a continuación a temperaturas de hasta 800 °C en atmósfera inerte o que contienen solo bajas cantidades de oxígeno.

Una ventaja de los procedimientos de preparación de acuerdo con la invención es que no es necesaria la precipitación de una sustancia de tratamiento posterior o no es necesario en absoluto un procedimiento de síntesis de varias etapas para el tratamiento posterior en la preparación de los pigmentos de óxido de hierro estables frente a la oxidación de acuerdo con la invención.

Los pigmentos de óxido de hierro que contienen hierro(II) estables frente a la oxidación, que son mezclas de distintos pigmentos de color de óxido de hierro, se preparan por motivos económicos de manera conveniente de modo que únicamente aquellos asociados de mezcla que contienen hierro divalente se protegen frente a la oxidación según uno de los dos procedimientos de acuerdo con la invención y solo entonces se realiza el mezclado con los otros pigmentos de óxido de hierro. Sin embargo es posible lógicamente también someter la mezcla de pigmentos de color de óxido de hierro que contienen hierro(II) y pigmentos de color de óxido de hierro libres de hierro(II) por completo a uno de los dos procedimientos de acuerdo con la invención.

No es esencial de la invención si los pigmentos de óxido de hierro estables frente a la oxidación de acuerdo con la invención se encuentran en forma de polvo o en forma granulada. Cuando los pigmentos de óxido de hierro estables frente a la oxidación deben prepararse en forma granulada, entonces son adecuados para ello los procedimientos habituales. Según el estado de la técnica se tienen en cuenta como procedimientos de preparación para granulados de pigmento la granulación por pulverización (secado por pulverización por medio de discos o boquillas) en un procedimiento de corriente continua o contracorriente, granulación con conformación (mezcladora, granuladora de lecho fluidizado, disco o tambor), procedimientos de compactación o extrusión. Naturalmente son concebibles también combinaciones de estos procedimientos de granulación. La elección del procedimiento de granulación adecuado depende entre otras cosas de si el compuesto orgánico de fórmula general (I) se añade ya en la fase húmeda (suspensión o pasta) o al pigmento ya secado. En el primer caso se proponen los procedimientos de secado por pulverización o extrusión, en el segundo caso el procedimiento de compactación. Los pigmentos de óxido de hierro estables frente a la oxidación se someten preferentemente en estado seco y eventualmente molido a



continuación aún a un proceso de granulación.

La invención se refiere también al uso de los pigmentos de óxido de hierro para la coloración de materiales de construcción unidos con cal y/o cemento, para la coloración de plásticos, barnices, colorantes de dispersión y para la fabricación de soportes de grabación magnéticos y tóneres.

Los materiales de construcción unidos con cal y/o cemento son preferentemente hormigón, mortero de cemento, enfoscado y/o arenisca calcárea. Los pigmentos de óxido de hierro se mezclan con los materiales de construcción en una cantidad del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto al cemento. Sin embargo, pueden suspenderse también en primer lugar en agua y a continuación mezclarse con los materiales de construcción.

Los pigmentos de óxido de hierro pueden usarse ventajosamente para la fabricación de materiales de grabación magnéticos de cualquier tipo, tal como por ejemplo cintas de audio y vídeo, cintas de instrumentación, cintas para ordenador, tarjetas magnéticas, discos magnéticos flexibles, placas magnéticas rígidas o memoria de tambor.

El objeto de la invención de la presente invención resulta no solo del objeto de las reivindicaciones individuales, sino también de la combinación de las reivindicaciones individuales entre sí. Lo mismo se aplica para todos los parámetros divulgados en la descripción y sus combinaciones discrecionales.

Por medio de los siguientes ejemplos se explica en más detalle la invención, sin que mediante esto deba producirse una limitación de la invención. Las indicaciones de cantidad realizadas de las respectivas adiciones en % en peso se refieren en cada caso al pigmento usado.

## **I. Descripción de los procedimientos de medición usados**

### **I.1 Ensayo de estabilidad frente a la oxidación**

La prueba de la estabilidad frente a la oxidación se realizó de acuerdo con un procedimiento de ensayo para sustancias que están sujetas a un autocalentamiento oxidativo, que se describe en "Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter - Handbuch über Prüfungen und Kriterien" de las Naciones Unidas en la tercera edición revisada de la traducción alemana del Instituto Federal de Investigación y Ensayo de Materiales en parte III, capítulo 33.3.1.6.1 a 33.3.1.6.3, página 338.

Horno: un horno con circulación de aire caliente y un volumen interno de más de 9 l, que está ajustado de modo que puede mantener de manera exacta la temperatura teórica ajustada en el interior hasta  $\pm 2$  °C.

Recipiente de muestras: recipiente de muestras cúbico de 10 cm de longitud de borde de red de alambre de acero inoxidable de 350 de ancho de malla con lado superior abierto. Este recipiente de muestras debe colocarse en un recipiente protector cúbico de 10,8 cm de longitud de borde de alambre de acero inoxidable de 8 de ancho de malla. El recipiente de muestras no tiene en las esquinas superiores ninguna barra de sujeción, con lo que puede suspenderse libremente y de manera centrada en el recipiente protector. El recipiente protector está sobre pilotes elevados, con lo que puede colocarse en el centro del armario de secado.

Medición de la temperatura: el registro de la temperatura en la muestra se realiza por medio de elemento térmico de revestimiento de NiCrNi con 1,5 mm de diámetro. Este elemento térmico puede disponerse en el centro de la muestra. El registro de la temperatura y la regulación del horno se realiza por medio de un termómetro de resistencia de platino PT 100, que se introduce hacia el interior de la cámara del horno y está dispuesto entre recipientes de muestra y pared del horno. Las dos temperaturas pueden medirse continuamente.

Preparación de muestras: la muestra en forma de polvo o granulada se introduce en primer lugar hasta la mitad en el recipiente de muestras y el recipiente puede recalarse tres veces ligeramente desde aproximadamente 3 cm de altura. Entonces se llena el recipiente de muestras hasta el borde con la muestra en forma de polvo o granulada y el recipiente se recalca ligeramente de nuevo tres veces desde aproximadamente 3 cm de altura. Cuando se deposite la muestra puede llenarse posteriormente hasta el borde. El recipiente de muestras puede colocarse de manera centrada en el recipiente protector y el recipiente protector puede colocarse en el centro del horno.

Condiciones de prueba: la temperatura del horno se ajusta en primer lugar hasta una temperatura teórica de 120 °C y se mantiene al menos durante 20 horas. La temperatura en el interior de la muestra ha de registrarse. Cuando la temperatura en la muestra durante la duración del ensayo supera la temperatura del horno en 60 °C, entonces es positivo el resultado del ensayo de estabilidad frente a la oxidación, dado que en la muestra se ha producido un autocalentamiento como consecuencia de una oxidación. En un caso de este tipo se realiza de nuevo el ensayo de estabilidad frente a la oxidación con una muestra preparada nuevamente a una temperatura teórica del horno reducida 10 °C. Esto ha de repetirse hasta que el ensayo proporcione un resultado negativo, es decir la temperatura en el interior de la muestra durante la duración del ensayo no supera la temperatura del horno en 60 °C, de modo que no se produce ningún autocalentamiento de la muestra como consecuencia de una oxidación - unida con un aumento de la temperatura de más de 60 °C. Si el ensayo a una temperatura teórica del horno de 120 °C

proporciona ya un resultado negativo, entonces se realiza de nuevo el ensayo de estabilidad frente a la oxidación con una muestra preparada nuevamente a una temperatura teórica del horno elevada 10 °C. Esto ha de repetirse hasta que el ensayo de estabilidad frente a la oxidación produzca un resultado positivo. La temperatura teórica del horno conseguida como máximo, a la que el ensayo de estabilidad frente a la oxidación produce justamente aún un resultado negativo, o sea a la que la muestra es estable frente a una oxidación, se aplica como estabilidad frente a la oxidación/termoestabilidad para el pigmento sometido a estudio. Esta temperatura está indicada en los respectivos ejemplos o en las tablas 3 y 4.

### I.2 Ensayo de color de material de construcción

La prueba de los índices de color en materiales de construcción se realizó en mortero de cemento a través de la medición colorimétrica de prismas fabricados con cemento blanco con los siguientes datos:

Proporción de cemento-arena de cuarzo 1:4, índice de agua-cemento 0,35, nivel de pigmentación 1,2 %, con respecto a cemento, mezcladora usada de RK Toni Technik, Berlín, con fuente de mezclado de 5 l, forma constructiva 1551, revoluciones 140 r/min, mezcla de reacción: 1200 g de arena de cuarzo de 0,1 a 1 mm, 600 g de arena de cuarzo de 1 a 2 mm, 200 g de harina de piedra caliza (< 5 % de residuo de tamiz en tamiz de 90 µm), 500 g de cemento blanco. Las fracciones de arena de cuarzo y la harina de piedra caliza se disponen conjuntamente en el recipiente de mezclado. A continuación se añade el pigmento y se mezcla previamente durante 10 s (etapa de mezcladora 1: lento). A esta mezcla se añade ahora el agua, prestándose atención a que ésta se introduzca en el centro de la mezcla. Tras el escurrimiento se añade el cemento y se mezcla (etapa de mezcladora 1: lento). Tras un tiempo de mezclado de 100 s se toma una muestra (600 g) y se fabrica a partir de esto una probeta (10 x 10 x 2,5 cm) a presión (fuerza de compresión 114 kN durante 2 segundos). Medición de datos de color por medio de Minolta Chromameter 310 con 4 puntos de medición por piedra (geometría de medición d/8°, iluminante C/2° con inclusión de brillo). Los valores promedio obtenidos se comparan con los valores de una muestra de referencia (pigmento no revestido del ejemplo 1 para las muestras en la tabla 3 o pigmento no revestido del ejemplo 4 para las muestras en la tabla 4). Se valoran la diferencia de color total ΔEab\* y la intensidad de color relativa (muestra de referencia = 100 %) (DIN 5033, DIN 6174). A este respecto se calcula la diferencia de color total ΔEab\* de acuerdo con

$$\Delta E_{ab^*} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2},$$

en la que se aplican las siguientes abreviaturas (conocidas por el sistema CIELAB)

- a\* corresponde al eje rojo-verde con  $\Delta a^* = a^* (\text{muestra}) - a^* (\text{referencia})$
- b\* corresponde al eje amarillo-azul con  $\Delta b^* = b^* (\text{muestra}) - b^* (\text{referencia})$
- L\* corresponde a la luminosidad con  $\Delta L^* = L^* (\text{muestra}) - L^* (\text{referencia})$

### I.3 Intensidad de color relativa

Para la intensidad de color relativa en % se aplican las siguientes ecuaciones:

$$\text{Intensidad de color relativa en \%} = \frac{(K/S)_{\text{Muestra}}}{(K/S)_{\text{Referencia}}} \cdot 100$$

$$K/S = \frac{(1 - \beta^*)^2}{2 \cdot \beta^*}$$

$$\beta^* = \frac{Y/100 - r_0}{1 - r_0 - r_2 \cdot (1 - Y/100)},$$

en las que  $r_0 = 0,04$  y  $r_2 = 0,6$  e Y es el índice de color normal (luminosidad).

El cálculo se realiza de acuerdo con la norma DIN 53 234.

**I.4 Humedad residual**

La humedad residual se determinó mediante secado cuidadoso del pigmento (revestido) hasta obtener un peso constante.

**I.5 Comportamiento de solidificación**

El comportamiento de solidificación se determinó de acuerdo con la norma DIN EN 196-3. A este respecto se compara entre sí el inicio de la solidificación y el final de la solidificación de una cola de cemento con y sin pigmentación, no debiendo ser las desviaciones mayores de lo predeterminado en la norma DIN EN 12878.

**II. Ejemplo 1 (ejemplo de comparación sin sustancia de revestimiento)**

Un pigmento de negro de óxido de hierro, preparado según el procedimiento Laux, con una BET de 14,8 m<sup>2</sup>/g y un contenido de FeO del 23,7 % se filtró tras la separación de la anilina, se lavó sin sal, se secó por medio de una secadora por pulverización con disco pulverizador y se molió por medio de un molino Bauermeister con elemento de malla de 1 mm. El pigmento obtenido se sometió al ensayo de estabilidad frente a la oxidación y otras pruebas. Los resultados están resumidos en la tabla 3.

**III. Ejemplo 2 (ejemplos de comparación, preparados según el estado de la técnica)**

El pigmento de negro de óxido de hierro secado del ejemplo 1 se mezcló en una mezcladora con un 1,5 % en peso de ácido *orto*-bórico pulverizado, se mezcló durante 15 minutos y a continuación se molió por medio de un molino Bauermeister con un elemento de malla de 1 mm. El pigmento revestido obtenido se sometió al ensayo de estabilidad frente a la oxidación y a otras pruebas. Los resultados están resumidos en la tabla 3.

**IV. Ejemplo 3**

El pigmento de negro de óxido de hierro secado del ejemplo 1 se mezcló en una mezcladora en cada caso con un 1,5 % en peso de distintos compuestos orgánicos pulverizados de fórmula general (I), se mezcló durante 15 minutos y a continuación se molió por medio de un molino Bauermeister con un elemento de malla de 1 mm. Los pigmentos revestidos obtenidos en cada caso se sometieron al ensayo de estabilidad frente a la oxidación y otras pruebas. Los resultados están resumidos en la tabla 3.

**V. Ejemplo 4 (ejemplo de comparación sin sustancia de revestimiento)**

Un pigmento de negro de óxido de hierro, preparado según el procedimiento Laux se filtró tras la síntesis y tras la separación de la anilina y se lavó sin sal. La torta de filtro tenía un contenido de sólidos del 64,0 % en peso y se secó sin adición alguna. El sólido obtenido se trituró previamente por medio de una trituradora con ancho de malla de 3 mm y a continuación se molió por medio de un molino Bauermeister con un elemento de malla de 1 mm. El pigmento obtenido presentaba una BET de 22,2 m<sup>2</sup>/g y un contenido de FeO del 18,8 %. Éste se sometió al ensayo de estabilidad frente a la oxidación y otras pruebas. Los resultados están resumidos en la tabla 4.

**VI. Ejemplo 5 (ejemplos de comparación, preparados según el estado de la técnica)**

En cada caso 7,8 kg de la torta de filtro lavada de negro de óxido de hierro con un 64,0 % en peso de contenido de sólidos del ejemplo 4 se maceraron con 3,5 kg de agua para dar una pasta con un 44,2 % en peso de contenido de sólidos. La pasta se mezcló con un 0,75 % en peso de ácido *orto*-bórico pulverizado (ejemplo 5a) un 0,75 % en peso de una mezcla en polvo 1:1 de ácido benzoico y ácido *orto*-bórico (ejemplo 5b), se agitó durante 15 minutos, se secó, se trituró previamente por medio de una trituradora con 3 mm de ancho de malla y a continuación se molió por medio de un molino Bauermeister con elemento de malla de 1 mm. Los pigmentos obtenidos en cada caso se sometieron al ensayo de estabilidad frente a la oxidación y otras pruebas. Los resultados están resumidos en la tabla 4.

**VII. Ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención)**

En cada caso 7,8 kg de la torta de filtro lavada de negro de óxido de hierro con un 64,0 % en peso de contenido de sólidos del ejemplo 4 se maceraron con 3,5 kg de agua para dar una pasta con un 44,2 % en peso de contenido de sólidos. La pasta se mezcló con un 0,75 % en peso de *n*-butildimetilclorosilano (ejemplo 6a) o un 0,75 % en peso de feniltriclorosilano (ejemplo 6b) o un 0,75 % en peso de difenilsilanodiol (ejemplo 6c), se agitó durante 15 minutos, se secó, se trituró previamente por medio de una trituradora con 3 mm de ancho de malla y a continuación se molió por medio de un molino Bauermeister con elemento de malla de 1 mm. Los pigmentos obtenidos en cada caso se sometieron al ensayo de estabilidad frente a la oxidación y otras pruebas. Los resultados están resumidos en la tabla 4.

**VIII. Ejemplo 7 (ejemplo de comparación sin sustancia de revestimiento)**

5 Un pigmento de negro de óxido de hierro en forma de polvo con una BET de  $7,5 \text{ m}^2/\text{g}$  y un contenido de FeO del 24,3 %, que se había preparado según el procedimiento de precipitación a partir de sulfato de hierro(II), tenía una humedad residual del 0,3 % y dio como resultado en el ensayo de estabilidad frente a la oxidación una estabilidad frente a la oxidación de 110 °C.

**IX. Ejemplo 8 (no de acuerdo con la invención)**

10 El pigmento de negro de óxido de hierro en forma de polvo del ejemplo 7 se maceró en agua para dar una pasta con un 62,5 % en peso de contenido de sólidos. La pasta se mezcló con un 1,5 % en peso de trietoxi(2,4,4-trimetilpentil)silano, se agitó durante 15 minutos y a continuación se secó. El sólido obtenido se trituró previamente por medio de una trituradora con 3 mm de ancho de malla y se molió por medio de un molino Bauermeister con un elemento de malla de 1 mm. El pigmento obtenido tenía una humedad residual del 0,3 % y dio como resultado en el  
15 ensayo de estabilidad frente a la oxidación una estabilidad frente a la oxidación de 130 °C.

Tabla 3

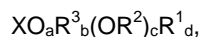
| Ejemplo | Compuesto orgánico añadido de acuerdo con la fórmula general (I) | Explicación con respecto al compuesto orgánico de acuerdo con la fórmula general (I) | Estabilidad frente a la oxidación [°C] | Humedad residual [%] | Intensidad de color relativa [%] | Diferencia de color total $\Delta E_{ab}^*$ | Comportamiento de solidificación |
|---------|--|--|--|----------------------|----------------------------------|---|----------------------------------|
| 1       | ninguno  | --   | 120                                    | 1,0                  | 100<br>(referencia)              | 0,0<br>(referencia)                         | satisfactorio                    |
| 2       | 1,5 % en peso de ácido orto-bórico                               | --   | 140                                    | 1,6                  | 99                               | 0,1   | satisfactorio                    |
| 3a      | 1,5 % en peso de ácido benzenosulfónico, sal de sodio            | X=S; a=2; R <sup>3</sup> =OM con M=Na; b=1; c=0; R <sup>1</sup> =fenilo; d=1         | 140                                    | 0,7                  | 99                               | 0,1   | satisfactorio                    |
| 3b      | 1,5 % en peso de ácido p-toluenosulfónico                        | X=S; a=2; R <sup>3</sup> =OM con M=H; b=1; c=0; R <sup>1</sup> =p-fenilo; d=1        | 140                                    | 0,8                  | 103                              | 0,3   | satisfactorio                    |
| 3c      | 1,5 % en peso de ácido fenilfosfónico                            | X=P; a=1; R <sup>3</sup> =OM con M=H; b=2; c=0; R <sup>1</sup> =fenilo; d=1          | 140                                    | 0,9                  | 102                              | 0,2   | satisfactorio                    |
| 3d      | 1,5 % en peso de amida de ácido p-toluenosulfónico               | X=S; a=2; R <sup>3</sup> =NH <sub>2</sub> ; b=1; c=0; R <sup>1</sup> =p-fenilo; d=1  | 140                                    | 0,9                  | 97                               | 0,3   | satisfactorio                    |

Tabla 4

| Ejemplo | Compuesto orgánico añadido de acuerdo con la fórmula general (I)   | Explicación con respecto al compuesto orgánico de acuerdo con la fórmula general (I)        | Estabilidad frente a la oxidación [°C] | Humedad residual [%] | Intensidad de color relativa [%] | Diferencia de color total $\Delta E_{ab}^*$ | Comportamiento de solidificación |
|---------|--|---|--|----------------------|----------------------------------|---|----------------------------------|
| 4       | ninguno  | --  | 100                                    | 0,6                  | 100 (referencia)                 | 0,0 (referencia)                            | no sometido a prueba             |
| 5a      | 0,75 % en peso de ácido orto-bórico                                | --  | 110                                    | 0,6                  | no sometido a prueba             | no sometido a prueba                        | no sometido a prueba             |
| 5b      | 0,75 % en peso de mezcla 1:1 de ácido benzoico / ácido orto-bórico | --  | 110                                    | 0,5                  | no sometido a prueba             | no sometido a prueba                        | no sometido a prueba             |
| 6a      | 0,75 % en peso de n-butildimetilclorosilano                        | X = Si; a = 0; R <sup>3</sup> = Cl; b = 1; c = 0; R <sup>1</sup> = n-butilo y metilo; d = 3 | 110                                    | 0,6                  | 106                              | 0,5   | no sometido a prueba             |
| 6b      | 0,75 % en peso de fenitriclorosilano                               | X = Si; a = 0; R <sup>3</sup> = Cl; b = 3; c = 0; R <sup>1</sup> = fenilo; d = 1            | 110                                    | 0,6                  | 103                              | 0,2   | no sometido a prueba             |
| 6c      | 0,75 % en peso de difenilsilanol                                   | X = Si; a = 0; R <sup>3</sup> = OM con M= H; b = 2; c = 0; R <sup>1</sup> = fenilo; d = 2   | 110                                    | 0,5                  | 110                              | 0,8   | no sometido a prueba             |

## REIVINDICACIONES

1. Pigmentos de óxido de hierro estables frente a la oxidación con un contenido de hierro(II) de al menos el 5 % en peso, calculado como FeO, que presentan un revestimiento orgánico, **caracterizados por que** el revestimiento está constituido por uno o varios compuestos orgánicos de fórmula general (I)



en la que

X representa P o S y

R<sup>3</sup> representa Cl, NH<sub>2</sub> o OM,

siendo M hidrógeno, un compuesto de amonio o un metal alcalino, y

R<sup>2</sup> y R<sup>1</sup> en cada caso representan un resto alifático saturado lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C, o representan un resto aromático con de 6 a 14 átomos de C, que se deriva de benceno, naftaleno o antraceno y que eventualmente está mono- o polisustituido con halógeno y/o NH<sub>2</sub> y/o OH y/o NHR y/o NR<sub>2</sub> y/o OR y/o R, siendo R un resto alifático saturado o insaturado lineal o ramificado con en cada caso de 1 a 10 átomos de C o un resto alicíclico o aromático eventualmente sustituido con en cada caso de 6 a 10 átomos de C, y

en la que

cuando X representa P, es a = 1, b = 2, c = 0 y d = 1, o

cuando X representa S, es a = 2, b = 1, c = 0 y d = 1, de modo que es

$$a + b + c + d = 4$$

y los pigmentos de óxido de hierro presentan una estabilidad frente a la oxidación de acuerdo con el ensayo de estabilidad frente a la oxidación de  $\geq 10$  °C en comparación con el pigmento de óxido de hierro no revestido.

2. Pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** los pigmentos de óxido de hierro presentan una estabilidad frente a la oxidación de  $\geq 20$  °C en comparación con el pigmento de óxido de hierro no revestido.

3. Pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados por que** el uno o varios compuestos orgánicos de fórmula general (I) contienen adicionalmente también agua.

4. Pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados por que** el uno o varios compuestos orgánicos de fórmula general (I) se seleccionan de ácido bencenosulfónico, amida de ácido bencenosulfónico, sal de metal alcalino de ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, amida de ácido p-toluenosulfónico o sal de metal alcalino de amida de ácido p-toluenosulfónico.

5. Pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados por que** el uno o varios compuestos orgánicos de fórmula general (I) están presentes en una cantidad del 0,1 % al 10 % en peso, en particular del 0,2 % al 3 % en peso, en el pigmento revestido.

6. Pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados por que** los pigmentos de óxido de hierro presentan un contenido de humedad residual de < 5 % en peso, en particular de < 3,5 % en peso.

7. Procedimiento para la preparación de pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** los pigmentos de óxido de hierro con un contenido de Fe(II) de al menos el 5 % en peso, calculado como FeO, se mezclan o bien en forma seca, como pasta o como suspensión, con al menos un compuesto de fórmula general (I) y eventualmente se seca y/o se muele la mezcla.

8. Procedimiento para la preparación de pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la suspensión es una suspensión o una pasta procedentes del proceso de preparación de pigmentos.

9. Procedimiento para la preparación de pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la suspensión es una nueva dispersión de partículas aglomeradas.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado por que** los pigmentos de óxido de hierro se exponen finalmente a un tratamiento de temperatura a de 200 °C a 800 °C en una atmósfera no oxidante o débilmente oxidante.

11. Uso de los pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 y de los pigmentos de óxido de hierro preparados según el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 10 para la

## ES 2 637 914 T3

coloración de materiales de construcción unidos con cal y/o cemento, para la coloración de plásticos, barnices, colorantes de dispersión y para la fabricación de soportes de grabación magnéticos y tóneres.

- 5 12. Uso de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** los materiales de construcción unidos con cal y/o cemento son hormigón, mortero de cemento, enfoscado y/o arenisca calcárea.