

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 313**

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 07009134 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017** **EP 1857507**

54 Título: **Pigmentos de óxido de hierro estables para oxidación, procedimiento para su producción así como su uso**

30 Prioridad:

18.05.2006 DE 102006023245

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

09.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FRIEDRICH, HOLGER, DR. y
KUNSTMANN, HERBERT, DR.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 658 313 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 para oxidación, procedimiento para su producción así como su uso

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

10 Los pigmentos de óxido de hierro, que contienen hierro en el nivel de oxidación +2, representan fases termodinámicamente inestables en comparación con el óxido de hierro (III) - Fe₂O₃ -. En presencia de aire u oxígeno se pueden oxidar parcial o completamente, por ejemplo



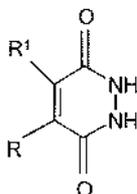
15 Tales reacciones se conocen, por ejemplo, en pigmentos de negro de óxido de hierro que se corresponden a la magnetita en su composición y estructura. El pigmento debido a la oxidación pierde su propiedad más importante, el color, y por tanto se convierte en inútil. La tendencia a la oxidación aumenta en la medida en la que aumenta también la finura de las partículas y, por tanto, la superficie específica de los pigmentos.

20 Lo mismo se cumple 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 prepara para tonos de color marrón.

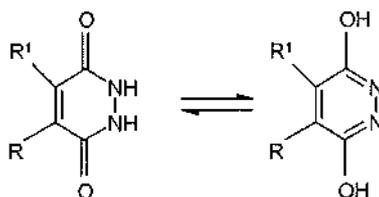
25 Si en el caso de los pigmentos de color es la pérdida de las propiedades de color lo que los convierte en inútiles, los pigmentos magnéticos que contienen hierro (II) es la pérdida de las propiedades magnéticas que es causada del mismo modo por la oxidación. Están en peligro sobre todo los pigmentos de magnetita de partícula fina así como las fases mixtas entre magnética (Fe₃O₄) y maghemita (γ-Fe₂O₃) con elevado contenido del hierro (II). Pero también son sensibles a la oxidación las fases mixtas de magnetita y/o ferrita, tales como por ejemplo ferrita de cobalto y los pigmentos magnéticos que están compuestos por un núcleo de Fe₃O₄ y γ-Fe₂O₃ y la envuelta que rodea a este núcleo de óxidos de metal magnéticos, en particular del hierro y del cobalto. En la bibliografía técnica se encuentra, aparte de la denominación fase mixta, también el término "bertólidos" para las composiciones descritas en el
30 presente documento.

35 Por el documento DE 27 44 598 A1 se sabe cómo reducir la sensibilidad a la oxidación de las partículas de magnetita ferrimagnéticas de partícula fina mediante tratamiento con compuestos orgánicos heterocíclicos. Este tratamiento causa con respecto a los pigmentos no tratados una mejora considerable que, no obstante, no se puede aumentar por encima de un determinado nivel. Han resultado particularmente eficaces la morfolina, N-(3-aminopropil-)morfolina, N-(2-hidroxietil)-piperazina, 1,2,4-triazol y 3-amino-1,2,4-triazol. A este respecto, los heterociclos empleados únicamente se adsorben físicamente en el pigmento y, por tanto, se incluyen en los constituyentes solubles en agua. A partir de esto pueden resultar incompatibilidades en diferentes sistemas de aglutinante. El tratamiento de las partículas de magnetita con los compuestos orgánicos heterociclo se realiza
40 además en una atmósfera no oxidante y se tiene que descartar la presencia de aire. Por tanto, el procedimiento es complejo.

45 El documento DE 41 39 052 A1 desvela pigmentos de óxido de hierro que se revisten para el aumento de la estabilidad frente a oxidación del aire con hidrazidas de ácido carboxílico cíclicas de fórmula general

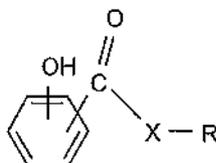


50 Preferentemente se emplean "hidrazida de ácido ftálico" e "hidrazida de ácido maleico". No obstante, en el caso de todos los compuestos de la fórmula general que se ha mencionado anteriormente se trata, con una observación más detallada, meramente de derivados con sustitución 3,6-dihidroxi de la piridazina, ya que para los compuestos de la fórmula general que se ha desvelado anteriormente existe la siguiente forma tautómera.



Por tanto, para "hidrazida de ácido ftálico" e "hidrazida de ácido maleico" son habituales también las denominaciones 1,4-dihidroxitfalazina o 3,6-dihidroxi-piridazina. En este sentido se trata en el caso de las hidrazidas de ácido carboxílico cíclicas desveladas en el documento DE 4139 052 A1 de heterociclos simples que contienen nitrógeno. Los mismos, tal como ya se han mencionado anteriormente, únicamente se adsorben físicamente en el pigmento y, por tanto, se incluyen en los constituyentes solubles en agua. A partir de esto pueden resultar incompatibilidades en diferentes sistemas de aglutinante.

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



en la que
X = O o NH y

R = un resto alquilo o alquileo lineal o ramificado dado el caso sustituido con 1 a 30 átomos de C o un resto cicloalquilo dado el caso sustituido con 5 a 12 átomos de C o un resto arilo dado el caso sustituido con 5 a 10 átomos de C o hidrógeno. Se prefieren en particular ésteres de ácido salicílicos que contienen componentes de alcohol alifático con 2 a 18 átomos de C, por ejemplo, éster de octilo de ácido salicílico o éster de dodecilo de ácido salicílico. A este respecto, los derivados empleados del ácido benzoico de la fórmula general únicamente se adsorben físicamente en el pigmento y, por tanto, se incluyen en los constituyentes solubles en agua. A partir de esto pueden resultar incompatibilidades en diferentes sistemas de aglutinante.

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 a la oxidación de pigmentos de óxido de hierro.

Así, en el documento DE 32 11 327 A1 se describe el tratamiento posterior con compuestos que contienen boro. Como tales se consideran ácido ortobórico, ácido tetra-bórico, ácido meta-bórico, trióxido de diboro vítreo, trióxido de diboro cristalino, éster de trimetilo de ácido bórico, éster de trietilo de ácido bórico, complejos de ácido bórico con compuestos polihidroxi y sales de ácidos bóricos, tales 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 NaBO_2 . Se mencionan también compuestos de boro/nitrógeno o compuestos de boro-azufre. Preferentemente se emplean como compuestos de boro óxidos de boro, ácidos bóricos y/o sales de ácidos bóricos, de forma particularmente preferente ácido orto-bórico y/o trióxido de diboro. En los ejemplos desvelados se añade ácido orto-bórico pulverizado y trióxido de diboro pulverizado. Los pigmentos estabilizados con ácido bórico presentan una estabilidad a la oxidación comparable a la de los pigmentos revestidos con compuestos heterocíclicos, con reducción simultánea de las partes solubles en agua.

Los pigmentos de óxido del hierro desvelados en el documento DE 43 22 886 A1, 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 se refiere a un compuesto aromático sustituido dado el caso con halógeno, NH_2 , OH, NHR, 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 dado el caso sustituido con 6 a 10 átomos de C y X se refiere a hidrógeno, álcali, NR_4^+ con $\text{R}^1 = \text{H}$, alquilo y/o arilo, $\frac{1}{2}$ metal alcalinotérreo, $\frac{1}{3}$ Al o $\frac{1}{3}$ Fe y n se refiere a un número entero de 1 a 10. En los ejemplos desvelados 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 el ácido bórico, boratos del ácido orto-bórico, tales como por ejemplo Na_3BO_3 , o del ácido tetra-bórico, tales 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 reprotóxico (peligroso para la reproducción) de la categoría 2 (sustancias que

a causa de hallazgos inequívocos en experimentación con animales u otras informaciones pertinentes se deben considerar embriotóxicos o como perjudiciales para la capacidad reproductora del ser humano) y como “tóxicos” (denominación de riesgo 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 del 2004 – Fecha del protocolo el 22 de noviembre de 2004). El 8 de septiembre de 2005, el comité técnico de la UE “Classification and Labeling” trató de forma definitiva los compuestos que se han mencionado anteriormente. Con acuerdo mayoritario se siguió la recomendación de la comisión de expertos y para este grupo de sustancias se estableció la clasificación con “reprotóxico categoría 2”. Se aplican las frases de riesgo 60 (puede perjudicar la capacidad reproductora) y 61 (puede dañar al feto en el vientre materno) así como la denominación de riesgo T (“tóxico”) (véase el protocolo de la reunión del comité técnico de la UE “Classification and Labeling”, Arona, 08 de septiembre de 2005). El manejo de estas sustancias o su empleo en el proceso de producción para la estabilización de los pigmentos de óxido de hierro que contienen hierro (II) requiere, con ello, las correspondientes medidas para la protección de los trabajadores y del medioambiente. Por este motivo es deseable la sustitución de los compuestos que se han mencionado anteriormente.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar pigmentos de óxido de hierro que contuviesen hierro (II) estables a la oxidación que presentasen una estabilidad a la oxidación al menos igual de buena que los pigmentos de óxido de hierro que contienen boro, pero que se pudiesen producir sin el empleo de sustancias inorgánicas en una etapa mediante el uso de sustancias orgánicas disponibles en el mercado.

Este objetivo se logró 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, caracterizados porque el revestimiento se compone de uno o varios compuestos de fórmula general (I)



en la que

R es un resto alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado con 1 a 15 átomos de C que está sustituido dado el caso una o varias veces con halógeno y/o NH₂ y/o OH y/o NHR¹ y/o NR¹₂ y/o OR¹ o un resto alicíclico con 4 a 26 átomos de C que está sustituido dado el caso una o varias veces con halógeno y/o NH₂ y/o OH y/o NHR¹ y/o NR¹₂ y/o OR¹ y/o R¹ en la que R¹ es un resto alifático saturado o no saturado lineal o ramificado dado el caso sustituido con en cada caso 1 a 10 átomos de C o resto alicíclico o aromático dado el caso sustituido con en cada caso 6 a 10 átomos de C;

X representa hidrógeno, metal alcalino, NR²₄ en donde R² representa H o un resto alifático, alicíclico o aromático lineal o ramificado, ½ metal alcalinotérreo, ⅓ Al o ⅓ Fe y

n se refiere a un número entero de 1 a 10

y los pigmentos de óxido de hierro presentan una estabilidad a la oxidación de acuerdo con el ensayo de estabilidad a la oxidación de ≥ 10 °C con respecto al pigmento de óxido de hierro no revestido. La estabilidad a la oxidación se constata en el ensayo de estabilidad a la oxidación desvelado en los ejemplos.

Los pigmentos de óxido de hierro presentan preferentemente una estabilidad a la oxidación de ≥ 20 °C con respecto al pigmento de óxido de hierro no revestido.

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

Por “alicíclico” se entiende en el contexto de la invención, tal como ya se ha indicado por la contracción de los dos términos “alifático” y “cíclico” compuestos cuyos átomos de C están dispuestos en los anillos. Por lo tanto, alicíclico es también un sinónimo de cicloalifático. Los compuestos alicíclicos pertenecen por tanto al grupo de los compuestos isocíclicos y comprenden por ello cicloalcanos, cicloalquenos y cicloalquinos. Los compuestos aromáticos y compuestos heterocíclicos, así como los representantes saturados de los compuestos heterocíclicos no se consideran alicíclicos en el sentido de la presente invención.

Por “aromático” se entiende en el contexto de la invención únicamente compuestos aromáticos carbocíclicos en los que los miembros del anillo se componen solo de átomos de C. A esto pertenecen entre otros benceno, así como compuestos que contienen varios anillos de benceno condensados tales como por ejemplo el naftaleno, antraceno o fenantreno. Los heterociclos en los que no están dispuestos en exclusiva átomos de C en el anillo o en los anillos no se consideran aromáticos en el sentido de la presente invención.

Los compuestos alicíclicos y aromáticos en el sentido de la presente invención se pueden resumir también en el

término general "carbociclos", ya que los miembros del anillo en ambos casos se componen solo de átomos de C. El revestimiento se compone preferentemente de un compuesto de fórmula general (I), en la que R se refiere a un resto alifático lineal o ramificado saturado con 1 a 15 átomos de C, preferentemente con 1 a 8 átomos de C. El revestimiento se compone preferentemente de un compuesto de fórmula general (I), en la que X se refiere a hidrógeno, NR², en donde R² representa H o un resto alifático, alicíclico o aromático lineal o ramificado o un metal alcalino, preferentemente sodio o potasio.

El revestimiento se compone preferentemente de un compuesto de fórmula general (I), en la que n se refiere a un número entero ≤ 5, preferentemente ≤ 3. Por lo tanto, los compuestos orgánicos de fórmula general (I) disponen de uno o varios grupos carboxilato o ácido carboxílico. Este grupo o grupos pueden servir de función de ancla, de tal manera que los compuestos orgánicos de fórmula general (I) están en disposición de configurar con respecto a la superficie del pigmento de óxido de hierro también enlaces iónicos.

Los compuestos orgánicos de fórmula general (I) se emplean preferentemente en forma de los anhídridos de ácido. Los anhídridos de ácido se pueden hidrolizar con la humedad residual aún presente sobre la superficie del pigmento hasta dar los correspondientes ácidos carboxílicos.

Los compuestos orgánicos de fórmula general (I) contienen preferentemente además también agua y se emplean en forma de sus hidratos.

Como compuestos orgánicos se emplean preferentemente acetatos. 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.

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 de menos de 23 m²/g, medidas con ayuda del método de adsorción de un punto de nitrógeno según BET (DIN 66131/ISO 9277), 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 5 % en peso, de forma particularmente preferentemente del 0,2 al 3 % en peso en el pigmento revestido.

Los pigmentos usados para el almacenamiento de la señal magnética son de partícula más fina que los pigmentos de negro de óxido del hierro (superficies BET, determinadas según el método de adsorción de un punto de nitrógeno, mayores de 23 m²/g) y requieren con contenidos iguales de hierro (II) correspondientemente a su superficie específica, que sin más puede superar los 40 m²/g, mayores cantidades de adición de los compuestos orgánicos de fórmula general (I).

Si el contenido de hierro (II) es menor, tal como puede ser el caso en los pigmentos magnéticos de óxido de hierro envueltos con óxidos de metal magnéticos que se han descrito anteriormente, se puede reducir correspondientemente la cantidad de adición. La cantidad de tratamiento necesaria en el respectivo caso individual para conseguir la estabilidad a la oxidación deseada se puede comprobar por lo demás sin dificultad por el experto en la materia con ayuda de algunos ensayos de prueba de acuerdo con el ensayo desvelado de estabilidad a la oxidación.

Los pigmentos de óxido de hierro presentan preferentemente un contenido de humedad residual de < 5 % en peso, preferentemente < 3,5 % en peso. Esto se puede conseguir dado el caso mediante un secado posterior.

Los pigmentos de óxido de hierro térmicamente estable de acuerdo con la invención se encuentran como polvo o en forma de granulado. En el contexto de la invención, por "granulado" se entiende cualquier material cuyo tamaño de grano medio se ha ampliado en comparación con los materiales de partida mediante una etapa de tratamiento. Por tanto, "granulado" comprende no solo granulados de pulverización y granulados de compactación, sino también por ejemplo productos de un tratamiento en mojado o húmedo con posterior trituración y productos de etapas de procesamiento en seco o esencialmente en seco, por ejemplo granulados producidos en seco, briquetas y similares. En el caso de un granulado, al menos el 85 % de las partículas presentan un tamaño de partícula en el intervalo de 60 µm a 3.000 µm, preferentemente de 80 µm a 1.500 µm.

La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de pigmentos de óxido de hierro, caracterizado porque los pigmentos de óxido de hierro con un contenido de Fe (II) de al menos el 5 % en peso, calculado como FeO, se mezclan con al menos un compuesto de fórmula general (I) y la mezcla dado el caso se seca y/o se muele, presentando los pigmentos de óxido de hierro obtenidos una estabilidad a la oxidación de acuerdo con el ensayo de estabilidad a la oxidación de ≥ 10 °C con respecto al pigmento de óxido de hierro no revestido. La producción de los pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la invención se puede realizar 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 dado el caso se muele, presentando los pigmentos de óxido de hierro obtenidos una estabilidad a la oxidación de acuerdo con el ensayo de estabilidad a la oxidación de ≥ 10 °C con respecto al pigmento de óxido de hierro no revestido.

La suspensión del pigmento es preferentemente una suspensión o pasta del proceso de producción del pigmento.

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

Los pigmentos de óxido de hierro se exponen con preferencia finalmente a un tratamiento térmico a de 200 °C a 800 °C en una atmósfera no oxidante o débilmente oxidante.

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

15 En la bibliografía se ha descrito la producción de pigmentos de óxido de hierro que contienen hierro (II). Se pueden obtener mediante muchos procedimientos. A escala técnica, los pigmentos de negro de óxido de hierro se producen sobre todo 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 precipitan soluciones de sal de hierro (II) introduciendo aire a aproximadamente 90 °C en proximidad del punto neutro con álcalis hasta que se haya alcanzado la relación deseada de Fe (III) /Fe (II) y el procedimiento de Laux en el que se reduce nitrobenzeno con hierro metálico hasta dar anilina y que se puede controlar de tal manera que se producen pigmentos de negro de óxido de hierro de color intenso.

20 En función del procedimiento de producción y la pureza de las materias primas usadas, los pigmentos de negro de óxido de hierro pueden contener constituyentes secundarios en cantidades variables, habitualmente hasta 5 % en peso, tales como por ejemplo SiO₂ o Al₂O₃. Normalmente también la relación Fe(III)/Fe(II) se encuentra sobre el valor numérico teórico de 2.

25 Los pigmentos de marrón de óxido de hierro que contiene hierro (II), se producen en su mayor parte mediante mezcla 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).

30 Para la producción 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 la mayoría de las veces de α-FeOOH o γ-FeOOH, se seca, se deshidrata y se reduce a de 350 °C a 600 °C con hidrógeno hasta dar Fe₃O₄, fases mixtas de magnetita y maghemita se pueden obtener mediante la oxidación parcial de los pigmentos magnéticos en condiciones poco rigurosas. Los pigmentos de fase mixta ("bertócidos") de magnetita con maghemita y/o ferritas se producen habitualmente al precipitar también mitades que forman ferritas, tales como por ejemplo Zn, Mn, Co, Ni, Ca, Mg, Ba, Cu o Cd como óxido u hidróxidos en la producción de productos precursores de FeOOH o aplicando sobre pigmentos terminados de FeOOH y convirtiendo los mismos. También se pueden proteger los pigmentos magnéticos especiales que se producen mediante aplicación de un revestimiento de óxidos de metal magnéticos, en particular del hierro y del cobalto, sobre un núcleo de Fe₃O₄ o un óxido de hierro con un estado de oxidación entre Fe₃O₄ y γ-Fe₂O₃.

45 Según el primer procedimiento de acuerdo con la invención, los pigmentos de óxido de hierro que contienen hierro (II) producidos de forma en sí conocida se mezclan con al menos un compuesto orgánico de fórmula general (I). Los compuestos orgánicos se llevan de forma adecuada previamente a un estado de partícula fina. Pero se pueden añadir mediante mezcla también en forma de una solución o suspensión en medio acuoso y/u orgánico. Para la mezcla se pueden usar aparatos técnicos habituales tales como, por ejemplo, mezcladoras que trabajan neumáticamente, mezcladoras de paletas, mezcladoras de hélice, mezcladoras de tambor o mezcladoras de cono doble. La mezcla se puede realizar a temperatura ambiente o, sin embargo, también a temperaturas mayores que la temperatura ambiente. En general se trabajará en presencia de aire, sin embargo, en el caso de la aplicación de temperaturas mayores puede ser ventajoso el uso de gases inertes, tales como por ejemplo el nitrógeno. Si se mezclan solo pequeñas cantidades de uno o varios compuestos orgánicos de fórmula general (I) con grandes cantidades de pigmento, puede ser ventajosa la preparación de una mezcla. La mezcla obtenida entonces dado el caso se muele. Para esto son adecuados grupos de molienda de diferente tipo constructivo, tales 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 chorros. La molienda se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o a temperaturas mayores que la temperatura ambiente, dado el caso, con gases inertes tales como por ejemplo nitrógeno. Dado el caso, a continuación se atempera a temperaturas de hasta 800 °C en atmósfera inerte o que contiene solo reducidas cantidades de oxígeno.

60 Según el segundo procedimiento de acuerdo con la invención, los pigmentos de óxido de hierro que contienen hierro (II) producidos de forma en sí conocida se mezclan 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, ya 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 usará en general agua, sin embargo en principio es posible también el empleo de medios acuosos/orgánicos o puramente orgánicos. La suspensión de pigmento o pasta es preferentemente una suspensión del proceso de producción de pigmento. Los compuestos orgánicos de fórmula

general (I) se pueden añadir en un momento discrecional antes, durante o después de la producción del pigmento o la suspensión. Pero la suspensión de pigmento puede ser también una nueva dispersión de partículas ya aglomeradas para producir partiendo del polvo de pigmento de forma dirigida una suspensión de pigmento para el tratamiento con al menos un compuesto orgánico de fórmula general (I). El tratamiento se puede efectuar en todos los casos a temperatura ambiente o una temperatura mayor, dado el caso en atmósfera de gas inerte. La duración del tratamiento asciende preferentemente a de un minuto a algunas horas. En otra etapa del procedimiento, el pigmento tratado se seca. El experto en la materia tiene disponible una serie de grupos para la etapa de secado. En este punto se mencionan únicamente secador de canal, de cinta, de pisos, de cilindros, de tambor, tubular, de paletas o también secadores de cámara-rejilla que trabajan de forma discontinua. El secado se realiza preferentemente mediante secado por pulverización o secado en lecho fluidizado. Preferentemente se emplea secado por pulverización (secador de nebulización) que trabajan con discos o toberas de pulverización en el procedimiento de corriente continua o a contracorriente. En función del grupo seleccionado de secado puede ser necesario que siga también una etapa de molienda. Entonces, el pigmento secado revestido como en el primer procedimiento dado el caso se muele y dado el caso a continuación se atempera a temperaturas de hasta 800 °C en una atmósfera inerte o que contiene solo pequeñas cantidades de oxígeno.

Una ventaja de los procedimientos de producción de acuerdo con la invención es que la precipitación de una sustancia de tratamiento posterior o incluso un procedimiento de síntesis multietápico para el tratamiento posterior en la producción de los pigmentos de óxido de hierro estables a la oxidación de acuerdo con la invención no es necesaria.

Los pigmentos de óxido de hierro que contienen hierro (II) estables a la oxidación, que son mezclas de distintos pigmentos de color de óxido de hierro, por motivos de costes de forma apropiada se producen de tal manera que se protegen frente a la oxidación únicamente los compañeros de mezcla que contienen hierro divalente según uno de los dos procedimientos de acuerdo con la invención y solo entonces se lleva a cabo la mezcla con los demás pigmentos de óxido de hierro. Pero evidentemente también es posible someter la mezcla de pigmentos de color de óxido de hierro que contienen hierro (II) y pigmentos de color de óxido de hierro sin hierro (II) en su totalidad a uno de los dos procedimientos de acuerdo con la invención.

No es esencial para la invención si los pigmentos de óxido de hierro estables en la oxidación de acuerdo con la invención están presentes en forma de polvo o en forma granulada. Si se deben producir los pigmentos de óxido de hierro estables a la oxidación en forma granulada, para esto son adecuados los procedimientos adecuados. Según el estado de la técnica se consideran como procedimientos de producción para granulados de pigmentos granulación de pulverización (secado por pulverización a través de disco o tobera) en el procedimiento de corriente continua o a contracorriente, granulación por acumulación (mezclador, granulador de lecho fluidizado, disco o tambor), procedimientos de compactación o extrusión. Naturalmente son concebibles también combinaciones de esos procedimientos de granulación. La selección del procedimiento adecuado de granulación depende entre otras cosas de si el compuesto orgánico de la fórmula general (I) se añade ya en la fase húmeda (suspensión o pasta) o al pigmento ya secado. En el primer caso son razonables procedimientos de secado por pulverización o extrusión, en el segundo caso, el procedimiento de compactación. Los pigmentos de óxido de hierro estables a la oxidación se someten preferentemente en el estado seco y dado el caso molido a continuación también 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 ligados a cal y/o cemento, para la coloración de plásticos, barnices, pinturas de dispersión y para la producción de soportes de grabación magnética y tóneres.

Los materiales de construcción ligados a cal y/o cemento son preferentemente hormigón, mortero de cemento, revoque y/o caliza. Los pigmentos de óxido de hierro se mezclan con los materiales de construcción en una cantidad de 0,1 al 10 % en peso con respecto al cemento. Pero también se pueden suspender primero en agua y mezclarse a continuación con los materiales de construcción.

Los pigmentos de óxido del hierro se pueden usar ventajosamente para la fabricación de materias de registro magnético de cualquier tipo, tales como por ejemplo cintas de audio y video, cintas de instrumentación, cintas de ordenador, tarjetas magnéticas, discos magnéticos flexibles, placas magnéticas rígidas o memoria de tambor.

El objetivo de la invención de la presente invención se desprende no solo del objeto de las reivindicaciones individuales, sino también de la combinación de las reivindicaciones individuales unas con otras. Lo mismo se aplica para todos los parámetros desvelados en la descripción y sus combinaciones discrecionales.

Mediante los siguientes ejemplos se explica con más detalle la invención sin que por ello se deba dar lugar a una limitación de la invención.

I. Descripción de los métodos de medición usados

I.1 Ensayo de estabilidad a la oxidación

5 El ensayo de la estabilidad a la oxidación se realizó basándose en un procedimiento de ensayo para sustancias que están sometidas a un autocalentamiento oxidativo que está descrito en "Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter - Handbuch über Prüfungen und Kriterien" ("Recomendaciones para el transporte de mercancías peligrosas: manual de pruebas y criterios") de las Naciones Unidas en la tercera edición revisada de la traducción al alemán Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung en la parte III, capítulos 33.3.1.6.1 a 33.3.1.6.3, página 10 338.

Horno: un horno con circulación de aire caliente y un volumen interior de más de 9 l que está preparado de tal modo que es capaz de mantener exactamente la temperatura teórica ajustada en el interior a ± 2 °C.

15 Recipiente de muestra: recipiente de muestra cúbico con una longitud de cantos de 10 cm de red de alambre de acero inoxidable de anchura de malla 350 mesh con lado superior abierto. Este recipiente de muestra se debe insertar en un recipiente protector cúbico de longitud de cantos de 10,8 cm de alambre de acero inoxidable de anchura de malla 8 mesh. El recipiente de muestra posee en las esquinas superiores pequeñas barras de sujeción para que se pueda enganchar de forma libre y en el centro un recipiente protector. El recipiente protector se encuentra sobre pilotes elevados para que se pueda colocar en el centro de la estufa de secado.

Medición de temperatura: el registro de la temperatura en la muestra se realiza mediante termopar de camisa de NiCrNi con 1,5 mm de diámetro. Este termopar se debe disponer en el centro de la muestra. El registro de la temperatura y la regulación del horno se realiza a través de un termómetro de resistencia de platino PT 100 que se adentra hasta el interior de la cámara del horno y está dispuesto entre el recipiente de muestra y la pared del horno. Las dos temperaturas se han de medir de forma continua.

Preparación de la muestra: la muestra pulverulenta o granulada se ha de cargar en primer lugar hasta la mitad en el recipiente de muestras y el recipiente se debe recalcar ligeramente tres veces desde una altura de aproximadamente 3 cm. Después, el recipiente de muestra se llena hasta el borde con la muestra pulverulenta o granulada y el recipiente de nuevo se debe recalcar ligeramente desde una altura de aproximadamente 3 cm. Cuando se deposita la muestra se debe rellenar hasta el borde. El recipiente de muestra se debe insertar en el centro del recipiente protector y el recipiente protector se debe colocar en el centro del horno.

35 Condiciones de ensayo: en primer lugar se ajusta la temperatura del horno a una temperatura teórica de 120 °C y se mantiene durante al menos 20 horas. Se debe registrar la temperatura en el interior de la muestra. Cuando la temperatura en la muestra durante la duración del ensayo supera en 60 °C la temperatura del horno, el resultado del ensayo de estabilidad a la oxidación es positivo ya que en la muestra ha aparecido un autocalentamiento como consecuencia de una oxidación. En tal caso se realiza de nuevo el ensayo de estabilidad a la oxidación con una muestra preparada de nuevo con una temperatura teórica del horno reducida en 10 °C. Esto se debe repetir 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 tal manera que no aparece ningún autocalentamiento de la muestra como consecuencia de una oxidación, asociada a un aumento de temperatura de más de 60 °C. Si el ensayo a una temperatura teórica del horno de 120 °C proporciona un resultado negativo, se lleva a cabo de nuevo el ensayo de estabilidad a la oxidación con una muestra preparada de nuevo con una temperatura teórica del horno aumentada en 10 °C. Esto se debe repetir hasta que el ensayo de estabilidad a la oxidación dé un resultado positivo. La máxima temperatura teórica alcanzada del horno a la que el ensayo de estabilidad a la oxidación proporciona aún un resultado negativo, es decir, a la que la muestra es estable frente a una oxidación, se considera la estabilidad a la oxidación/ termoestabilidad para el pigmento examinado. Esta temperatura está indicada en los respectivos ejemplos o en las tablas 1 a 3.

I.2 Ensayo de color de material de construcción

55 El ensayo de los valores cromáticos en materiales de construcción se realizó en mortero de cemento a través de la medición colorimétrica de prismas producidos con cemento blanco con los siguientes datos:

Relación de cemento-arena de sílice 1:4, valor de agua-cemento 0,35, altura de pigmentación 1,2 %, con respecto a cemento, mezcladora usada de RK Toni Technik, Berlín, con cuenco de mezcla de 5 l, forma constructiva 1551, velocidad de giro 140 rpm, preparación: 1200 g de arena de sílice 0,1 a 1 mm, 600 g de arena de sílice 1 a 2 mm, 200 g de polvo de piedra caliza (< 5 % de residuo de tamizado en tamiz de 90 μ m), 500 g de cemento blanco. Las fracciones de arena de sílice y el polvo de piedra caliza se disponen conjuntamente en el recipiente de mezcla. A continuación se añade el pigmento y se premezcla durante 10 s (mezcladora nivel 1: lento). A esta mezcla se añade ahora el agua, debiéndose tener cuidado de que se introduzca en el centro de la mezcla. Después de la infiltración se añade el cemento y se mezcla (mezcladora nivel 1: lento). Después de 100 s de tiempo de mezcla se extrae una muestra (600 g) y a partir de esto se produce una probeta (10 x 10 x 2,5 cm) a presión (fuerza de compresión 114 kN durante 2 segundos). Medición de datos de color a través de Minolta Chromameter 310 con 4 puntos de

medición por ladrillo (geometría de medición d/8°, tipo de luz C/2° con componente especular). Los valores medios obtenidos se comparan con los valores de una muestra de referencia o de base (pigmento no revestido del Ejemplo 1 para las muestras en la Tabla 1 o pigmento no revestido del Ejemplo 9 para las muestras en la Tabla 3). Se valora la diferencia de color total ΔE_{ab}^* y la intensidad de color relativa (muestra de referencia = 100 %) (DIN 5033, DIN 6174). A este respecto se calcula la diferencia de color total ΔE_{ab}^* 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^* se corresponde con el eje rojo-verde con $\Delta a^* = a^*$ (muestra) - a^* (referencia)
- b^* se corresponde con el eje amarillo-azul con $\Delta b^* = b^*$ (muestra) - b^* (referencia)
- L^* se corresponde con la luminosidad con $\Delta L^* = L^*$ (muestra) - L^* (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 la que $r_0 = 0,04$ y $r_2 = 0,6$ e Y es el valor de referencia colorimétrico (luminosidad).

El cálculo se realiza basándose en la norma DIN 53 234.

I.4 Humedad residual

La humedad residual se determinó mediante un secado cuidadoso del pigmento (revestido) hasta la constancia de peso.

I.5 Resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión se determinó basándose en la norma DIN EN 196-1. A este respecto se ensayó la resistencia a la compresión del mortero de cemento pigmentado en comparación con una muestra no pigmentada, no debiendo ser las desviaciones mayores que lo especificado en la norma DIN EN 12878 "Pigmente zum Einfarben von kalk- und/oder zementgebundenen Baustoffen" (máximo -8 % para hormigón armado).

I.6 Comportamiento de fraguado

El comportamiento de fraguado se determinó basándose en la norma DIN EN 196-3. A este respecto se compara el comienzo del fraguado y el final del fraguado de una pasta de cemento con y sin pigmentación entre sí, no debiendo ser las desviaciones mayores de lo especificado en la norma DIN EN 12878.

II. Ejemplo 1 (ejemplo comparativo sin sustancia de revestimiento)

Un pigmento de negro de óxido de hierro, preparado según el procedimiento de Laux, con una BET de 12,0 m²/g y un contenido de FeO del 23,4 % se filtraron después de la separación de la anilina, se lavaron hasta estar exentos de sal, se secó a través de un secador de pulverización con disco de pulverización y se molió mediante un molino de maestro artesano con un inserto de también de 1 mm. El pigmento obtenido se sometió al ensayo de estabilidad a la oxidación y otros ensayos. Los resultados están resumidos en la Tabla 1.

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

5 A respectivamente 5 kg del pigmento de negro de óxido de hierro secado del Ejemplo 1 se añadieron en una mezcladora 75 g (correspondientes al 1,5 % en peso) del ácido orto-bórico pulverizado (Ejemplo 2a) 75 g (correspondientes a 1,5 % en peso) de una mezcla de polvo 1:1 de ácido benzoico y ácido orto-bórico (Ejemplo 2b), se mezcló durante 15 minutos y a continuación se molió a través de un molino de maestro artesano con un inserto de tamiz de 1 mm. Los pigmentos revestidos obtenidos en cada caso se sometieron al ensayo de estabilidad a la oxidación y a otros ensayos. Los resultados están resumidos en la Tabla 1.

IV. Ejemplo 3

15 A respectivamente 5 kg del pigmento de negro de óxido de hierro secado del Ejemplo 1 se añadieron en una mezcladora 75 g (correspondientes al 1,5 % en peso) de distintos compuestos orgánicos pulverizados de fórmula general (I), se mezcló durante 15 minutos y a continuación se molió mediante un molino de maestro artesano con un inserto de tamiz de 1 mm. Los pigmentos revestidos obtenidos en cada caso se sometieron al ensayo de estabilidad a la oxidación y a otros ensayos. Los resultados están resumidos en la Tabla 1.

V. Ejemplo 4 (ejemplos comparativos, preparados según el estado de la técnica)

20 A respectivamente 5 kg del pigmento de negro de óxido de hierro secado del Ejemplo 1 se añadieron en una mezcladora 125 g (correspondientes al 2,5 % en peso) de ácido orto-bórico pulverizado (Ejemplo 4a) o 125 g (correspondientes al 2,5 % en peso) de una mezcla de polvo 1:1 de ácido benzoico y ácido orto-bórico (Ejemplo 4b), se mezcló durante 15 minutos y a continuación se molió mediante un molino de maestro artesano con un inserto de tamiz de 1 mm. Los pigmentos revestidos obtenidos en cada caso se sometieron al ensayo de estabilidad a la oxidación y a otros ensayos. Los resultados están resumidos en la Tabla 1.

VI. Ejemplo 5

30 A respectivamente 5 kg del pigmento de negro de óxido de hierro secado del Ejemplo 1 se añadieron en una mezcladora 125 g (correspondientes al 2,5 % en peso) de distintos compuestos orgánicos pulverizados de fórmula general (I), se mezcló durante 15 minutos y a continuación se molió mediante un molino de maestro artesano con un inserto de tamiz de 1 mm. Los pigmentos revestidos obtenidos en cada caso se sometieron al ensayo de estabilidad a la oxidación y a otros ensayos. Los resultados están resumidos en la Tabla 1.

VII. Ejemplo 6 (ejemplo comparativo sin sustancia de revestimiento)

35 Un pigmento de negro de óxido de hierro preparado según el procedimiento de Laux con una BET de 15,5 m²/g y un contenido de FeO de 17,5 % se filtró después de la síntesis y después de la separación de la anilina y se lavó hasta estar exento de sal. La torta de filtro se mezcló con agua hasta dar una pasta con un contenido de solutos del 50 %. 40 10 kg de esta pasta de negro de óxido de hierro se secaron sin ningún tipo de adición en una estufa de secado, se pretritaron a través de una trituradora con una anchura de malla de 3 mm y finalmente se molieron mediante un molino de maestro artesano con inserto de tamiz de 1 mm. El pigmento obtenido se sometió al ensayo de estabilidad a la oxidación. Los resultados están resumidos en la Tabla 2.

VIII. Ejemplo 7 (Ejemplos comparativos, preparados según el estado de la técnica)

45 10 kg de la pasta mezclada de negro de óxido de hierro del Ejemplo 6 se mezclaron con 75 g de una mezcla 1:1 de ácido benzoico y ácido ortobenzoico (correspondientes al 1,5 % en peso), se mezclaron durante 15 minutos, se secaron en una estufa de secado, se pretritaron mediante de una trituradora con una anchura de malla de 3 mm y finalmente se molieron mediante un molino de maestro artesano con inserto de tamiz de 1 mm. El pigmento obtenido se sometió al ensayo de estabilidad a la oxidación. Los resultados están resumidos en la Tabla 2.

IX. Ejemplo 8

55 Respectivamente 10 kg de la pasta mezclada de negro de óxido de hierro del Ejemplo 6 se mezclaron con 75 g de distintos compuestos orgánicos de fórmula general (I) (correspondientes al 1,5 % en peso), se mezclaron durante 15 minutos, se secaron en una estufa de secado, se pretritaron mediante de una trituradora con una anchura de malla de 3 mm y finalmente se molieron mediante un molino de maestro artesano con inserto de tamiz de 1 mm. Los pigmentos obtenidos en cada caso se sometieron al ensayo de estabilidad a la oxidación. Los resultados están resumidos en la Tabla 2.

X. Ejemplo 9 (Ejemplo comparativo sin sustancia de revestimiento)

65 Un pigmento de negro de óxido de hierro, preparado según el procedimiento de Laux, después de la síntesis y después de la separación de la anilina se filtró y se lavó hasta estar exento de sal. La torta de filtro poseía un contenido de sólidos del 66,7 % en peso y se secó sin ningún tipo de adición. El sólido obtenido se pretrituró

mediante una trituradora con una anchura de malla de 3 mm y a continuación se molió mediante un molino de maestro artesano con inserto de tamiz de 1 mm. El pigmento obtenido presentaba una BET de aproximadamente 21 m²/g y un contenido de FeO del 21,1 %. Se sometió al ensayo de estabilidad a la oxidación y el ensayo de color del material de construcción. Los resultados están resumidos en la Tabla 3.

5

XI. Ejemplo 10

Respectivamente 7,5 kg de la torta de filtro lavada de negro de óxido de hierro con el 66,7 % en peso de contenido de sólido del Ejemplo 9 se mezclaron con 2,5 Kg de agua hasta dar una pasta con el 50 % en peso del contenido de sólidos. La pasta se mezcló con 125 g de distintos compuestos orgánicos de fórmula general (I) (correspondientes al 2,5 % en peso), se agitó durante 15 minutos, se secó, se pretrituró mediante una trituradora con una anchura de malla de 3 mm y a continuación se molió mediante un molino de maestro artesano con inserto de tamiz de 1 mm. Los pigmentos obtenidos en cada caso se sometieron al ensayo de estabilidad a la oxidación y el ensayo de color de material de construcción. Los resultados están resumidos en la Tabla 3.

10

15

XII. Ejemplo 11 (Ejemplo comparativo sin sustancia de revestimiento)

Un pigmento de negro de óxido de hierro, preparado según el procedimiento de precipitación del sulfato de hierro (II) se filtró después de la síntesis y se lavó hasta estar exento de agua. La torta de filtro se mezcló hasta dar una suspensión con el 22,8 % en peso de contenido de sólidos. La suspensión se dividió y una parte se secó sin ningún tipo de adición. El sólido obtenido se pretrituró a través de una trituradora con una anchura de malla de 3 mm y a continuación se molió mediante un molino de maestro artesano con inserto de tamiz de 1 mm. El pigmento obtenido presentaba una BET de 18,2 m²/g y un contenido de FeO de 20,6 %. Se sometió al ensayo de estabilidad a la oxidación y dio una estabilidad a la oxidación de 80 °C

20

25

XIII. Ejemplo 12

19,3 kg de la suspensión descrita en el Ejemplo 11 con el 22,8 % en peso de contenido de sólidos se mezcló con 110 g de ácido isoftálico (correspondiente al 2,5 % en peso), se agitó durante 15 minutos y se secó. El sólido obtenido se pretrituró mediante una trituradora con una anchura de malla de 3 mm y a continuación se molió mediante un molino de maestro artesano con inserto de tamiz de 1 mm. El pigmento revestido obtenido dio una estabilidad a la oxidación de 100 °C en el ensayo de estabilidad a la oxidación.

30

Tabla 1

Ejemplo	Compuesto orgánico añadido de acuerdo con la fórmula general (I)	Estabilidad a la oxidación [°C]	Humedad residual [%]	Intensidad de color relativa [%]	Diferencia de color total ΔE_{ab}^*	Resistencia a la compresión	Comportamiento de fraguado
1)	Ninguna	120	3,6	100 (Referencia)	0,0 (Referencia)	se cumple	se cumple
2a)	1,5 % en peso de ácido ortobórico	140	2,2	105	0,5	se cumple	se cumple
2b)	1,5 % en peso de mezcla 1:1 de ácido benzoico/ ácido ortobórico	140	1,0	105	0,4	se cumple	se cumple
3a)	1,5 % en peso de ácido maleico, sal disódica	140	3,4	103	0,3	se cumple	se cumple
3b)	1,5 % en peso de acetato sódico trihidrato	140	2,1	99	0,2	se cumple	se cumple
4a)	2,5 % en peso de ácido ortobórico	150	3,0	98	0,2	se cumple	se cumple
4b)	2,5 % en peso de mezcla 1:1 de ácido benzoico/ ácido ortobórico	150	1,4	103	0,2	se cumple	se cumple

Tabla 2

Ejemplo	Compuesto orgánico añadido de acuerdo con la fórmula general (I)	Estabilidad a la oxidación [°C]	Humedad residual [%]
6)	ninguno	110	0,6
7)	1.5 % en peso 1: mezcla 1:1 de ácido benzoico/ ácido ortobórico	120	0,6

Tabla 3

Ejemplo	Compuesto orgánico añadido de acuerdo con la fórmula general (I)	Estabilidad a la oxidación [°C]	Intensidad de color relativa [%]	Diferencia de color total ΔE_{ab}^*
9)	ninguna	100	100 (Referencia)	0,0 (Referencia)
10a)	2,5 % en peso de acetato sódico trihidrato	120	99	0,2
10d)	2.5 % en peso de anhídrido de ácido DL-alcanfórico	120	100	0,0
10e)	2.5 % en peso de ácido (1R, 3S)-(+)-alcanfórico	110	95	0,5

REIVINDICACIONES

1. Pigmentos de óxido de hierro estables a la oxidación con un contenido de Fe(II) de al menos el 5 % en peso, calculado como FeO, que presenta un revestimiento, **caracterizados por que** el revestimiento se compone de uno o varios compuestos de fórmula general (I)



en la que

R es un resto alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado con 1 a 15 átomos de C que está sustituido dado el caso una o varias veces con halógeno y/o NH₂ y/u OH y/o NHR¹ y/o NR¹₂ y/u OR¹ o

un resto alicíclico con 4 a 26 átomos de C que está sustituido dado el caso una o varias veces con halógeno y/o NH₂ y/u OH y/o NHR¹ y/o NR¹₂ y/u OR¹ y/o R¹

en donde R¹ es un resto alifático saturado o no saturado lineal o ramificado eventualmente sustituido en cada caso con 1 a 10 átomos de C o un resto alicíclico o aromático eventualmente sustituido en cada caso con 6 a 10 átomos de C;

X representa hidrógeno, metal alcalinotérreo, NR²₄ en donde R² representa H o un resto alifático, alicíclico o aromático lineal o ramificado, ½ metal alcalinotérreo, ⅓ Al o ⅓ Fe y

n representa un número entero de 1 a 10

y los pigmentos de óxido de hierro presentan una estabilidad a la oxidación de acuerdo con el ensayo de estabilidad a la oxidación de ≥ 10 °C con respecto al 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 a la oxidación de ≥ 20 °C con respecto al pigmento de óxido de hierro no revestido.

3. Pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizados por que** el revestimiento se compone de un compuesto de fórmula general (I), en la que R representa un resto alifático lineal o ramificado saturado con 1 a 15 átomos de C, en particular con 1 a 8 átomos de C.

4. Pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados por que** el revestimiento se compone de un compuesto de fórmula general (I), en la que X representa hidrógeno o un metal alcalino, en particular sodio o potasio.

5. Pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados por que** el revestimiento se compone de un compuesto de fórmula general (I), representando n un número entero ≤ 5, en particular ≤ 3.

6. Pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados por que** los compuestos de la fórmula general (I) son anhídridos de ácido.

7. Pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados por que** los compuestos de fórmula general (I) contienen adicionalmente también agua.

8. Pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados por que** los compuestos de fórmula general (I) son acetatos.

9. Pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados por que** los compuestos 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.

10. Pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **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.

11. Procedimiento para la producción de pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, **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 con al menos un compuesto de fórmula general (I) y la mezcla dado el caso se seca y/o se muele.

12. Procedimiento para la preparación de pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 11, **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 en una suspensión o una pasta con al menos un compuesto de fórmula general (I) y la mezcla se seca y dado el caso se muele.

13. Procedimiento para la preparación de pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** la suspensión del pigmento es una suspensión o una pasta del proceso de preparación de pigmentos.
- 5 14. Procedimiento para la preparación de pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** la suspensión de pigmento es una nueva dispersión de partículas aglomeradas.
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizado por que** los pigmentos de óxido de hierro se someten finalmente a un tratamiento térmico a de 200 °C a 800 °C en una atmósfera no oxidante o débilmente oxidante.
- 10
16. Uso de los pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10 o de los pigmentos de óxido de hierro preparados de acuerdo el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 11 a 15 para la coloración de materiales de construcción ligados a cal y/o cemento, para la coloración de plásticos, barnices, pinturas de dispersión y para la fabricación de soportes de registro magnético y tóneres.
- 15
17. Uso de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado por que** los materiales de construcción ligados a cal y/o cemento son hormigón, mortero de cemento, revoque y/o piedra caliza.