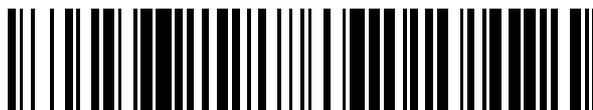


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 339**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/00** (2006.01)

**C09C 1/24** (2006.01)

**C09D 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2016 E 16160645 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 3219763**

54 Título: **Uso de pigmentos rojos de óxido de hierro en preparaciones acuosas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.05.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SPIEGELHAUER, STEPHAN;  
ROSENHAHN, CARSTEN DR.;  
CZAPLIK, WALDEMAR DR. y  
KISCHKEWITZ, JÜRGEN DR.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 711 339 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

Uso de pigmentos rojos de óxido de hierro en preparaciones acuosas

- 5 La presente invención se refiere al uso de pigmentos rojos de óxido de hierro especiales para la producción (coloración) de preparaciones acuosas con contenido de dióxido de titanio, correspondientes preparaciones.

10 Los óxidos de hierro se usan en muchos ámbitos técnicos. De esta manera se usan por ejemplo como pigmentos de color en cerámicas, materiales de construcción, materiales plásticos, pinturas, barnices y papel, sirven como base para diferentes catalizadores o materiales de soporte, pueden adsorber o absorber sustancias contaminantes. Los óxidos de hierro magnéticos se usan en medios de almacenamiento magnético, tóneres, ferrofluidos o en aplicaciones médicas como, por ejemplo, como agente de contraste para la tomografía por resonancia magnética.

15 Los óxidos de hierro pueden obtenerse mediante reacciones de precipitación, de hidrólisis y de descomposición de sales de hierro. La mayor importancia industrial la tienen los procedimientos de Laux, Copperas, de precipitación, de calcinación y de rojo Penniman.

20 La producción acuosa de hematita de tamaño de partícula fino, que se corresponde con la modificación  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es sin embargo claramente más laboriosa. Mediante el uso de un paso de maduración puede producirse hematita mediante la adición de un óxido de hierro de tamaño de partícula fino a la modificación maghemita,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o lepidocrocita,  $\gamma$ -FeOOH, como germen, también mediante una precipitación acuosa directa [documentos US 5,421,878; EP0645437; WO 2009/100767A].

25 Un método adicional para la producción de pigmentos rojos de óxido de hierro es el denominado procedimiento de rojo Penniman, llamado también procedimiento de nitrato o procedimiento de rojo directo (documentos US 1,327,061; US 1,368,748; US 2,937,927; EP 1106577A: US 6,503,315). En este caso se producen pigmentos de óxido de hierro debido a que se disuelve y se oxida metal de hierro mediante la adición de una sal de hierro y de un germen de óxido de hierro. De esta manera se ha dado a conocer en SHEN, Qing; SUN, Fengzhi; Wujiyan Gongye 1997, (6), 5 - 6 (CH), Wujiyan Gongye Bianjib, (CA 128:218378n) un procedimiento en el cual actúa ácido nítrico diluido a alta temperatura sobre hierro. En este caso resulta una suspensión de germen de hematita. Ésta se constituye de manera en sí conocida dando lugar a una suspensión de pigmento rojo, el pigmento se aísla de esta suspensión de manera en sí conocida, en caso de desearse. Los pigmentos rojos producidos mediante este procedimiento presentan sin embargo una saturación de color comparativamente baja, que es similar a la saturación de color de una norma 130 comercial, y se emplean por lo tanto sobre todo en la industria de los materiales de construcción. La norma 130 se corresponde con el estándar de referencia común para mediciones de color de pigmentos de óxido de hierro Bayferrox® 130 (producto de la empresa LANXESS Deutschland GmbH, Alemania).

40 El documento EP 1106577A divulga una variante del procedimiento de rojo Penniman que comprende la acción de ácido nítrico diluido sobre hierro a temperatura elevada para generar gérmenes, es decir, óxidos de hierro de tamaño de partícula fino con un tamaño de partícula inferior o igual a 100 nm. La reacción de hierro con ácido nítrico es una reacción compleja y puede conducir, en función de las condiciones de ensayo, o bien a una pasivación del hierro y con ello a una detención de la reacción, o bien a una disolución del hierro con la formación de nitrato de hierro disuelto. Ambas vías de reacción no son deseables, y la producción de hematita de tamaño de partícula fino se logra solo en condiciones de ensayo restringidas. El documento EP 1106577A describe condiciones de este tipo para la producción de hematita de tamaño de partícula fino. En este caso se hace reaccionar el hierro con ácido nítrico diluido a temperaturas de entre 90 y 99 °C.

50 El documento WO 2013/045608 describe un procedimiento para la producción de pigmentos rojos de óxido de hierro en el que se mejoró el paso de reacción de la producción de los gérmenes, es decir, de hematita de tamaño de partícula fino con un tamaño de partícula inferior o igual a 100 nm.

55 En el caso del procedimiento de nitrato según el estado de la técnica se proporcionan habitualmente hierro o una mezcla de hierro y agua. Entonces se añade habitualmente la suspensión de germen de hematita a al menos hierro, y a continuación solución de nitrato de hierro (II) a la mezcla. La reacción comienza habitualmente una vez que la temperatura de la mezcla de reacción se ha elevado, a de 70 a 99 °C, y una vez ha comenzado la gasificación con un gas con contenido de oxígeno. Las preparaciones de pigmento acuosas que contienen pigmentos de dióxido de titanio y de rojo de óxido de hierro se conocen de las publicaciones DE 195 40 557 A, WO 2010/012685 y EP 1 293 480 A.

60 En todos los usos para la coloración de barnices, pinturas de dispersión, revestimientos, materiales plásticos, materiales de construcción, papel, en alimentos, así como en productos de la industria farmacéutica, se demandan pigmentos rojos de óxido de hierro cuya proporción de rojo a\* (medida en la mezcla con pigmentos blancos, llamado blanqueamiento, según CIELAB) es bastante acusada. Cuanto más alta es la proporción de rojo a\* determinada para la coloración, más puro en color resulta el tono de color rojo del medio teñido (por ejemplo, barniz, material plástico, revestimientos, material de construcción, papel).

65

De esta manera se insta a la industria de las pinturas de dispersión a cumplir con el requisito de que la incorporación de los pigmentos rojos de óxido de hierro en un sistema de pinturas de dispersión conduzca siempre al mismo tono de color, que ha de ser en la medida de lo posible independiente de la duración de la incorporación. Una incorporación del pigmento rojo de óxido de hierro en un sistema de pinturas de dispersión se produce en instalaciones técnicas, como, por ejemplo, en molinos de perlas bajo la influencia de fuerzas mecánicas sobre el pigmento, requiriendo esta molienda eventualmente horas. Una alta medida de constancia de color o de calidad resulta cuando la coloración del pigmento rojo de óxido de hierro cambia en caso de oscilaciones del tiempo de incorporación en la medida de lo posible solo mínimamente. Cuanto menor es la modificación del tono de color al prolongarse el tiempo de incorporación, más estable en la molienda se denomina el pigmento rojo de óxido de hierro. Una medida para una constancia en el color es la variación de color general  $\Delta E_{ab}^*$  que resulta cuando se compara el tono de color de dos moliendas de colores de dispersión, que se obtuvieron a partir de las mismas materias primas de pintura de dispersión y de pigmento en la misma instalación técnica en caso de tiempos de incorporación de diferente duración. En este caso se exige que la variación de color general  $\Delta E_{ab}^*$  que resulta sea lo más baja posible.

La variación de color general  $\Delta E_{ab}^*$  se determina conforme a CIELAB según las normas DIN EN ISO 11664-4:2011-07 y DIN EN ISO 787-25:2007 de la luminosidad  $L^*$ , el valor de rojo  $a^*$  y el valor de amarillo  $b^*$  según la siguiente fórmula:

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

La presente invención se ha basado por lo tanto en la tarea de poner a disposición pigmentos rojos de óxido de hierro, de los cuales, en la coloración de medios como hormigón, materiales plásticos, pinturas y barnice, se requieren cantidades menores que de pigmentos del estado de la técnica para lograr el mismo tono de rojo, o con los cuales se alcanza un tono de color más intenso cuando en la coloración se usa una cantidad igual de los mismos que de un pigmento según el estado de la técnica, dándose esta propiedad tanto en caso de coloración más intensa del medio, como también en caso de coloración más suave mediante dilución con pigmentos más claros, como pigmentos blancos, y presentando además de ello una alta estabilidad de molienda.

Para la medición de la intensidad de color de pigmentos rojos de óxido de hierro existen desde hace tiempo métodos de prueba establecidos, en cuyo caso se mide la coloración de medios teñidos con pigmentos rojos de óxido de hierro, como cuerpos de prueba de hormigón o sistema de barniz. Como parámetros estándar para la medición de la coloración de pigmentos rojos de óxido de hierro en el sistema de barniz se han establecido los parámetros del llamado espacio de color CIELAB. Las bases para ello están fijadas en la norma DIN EN ISO 11664-4 "Farbmetrik - Teil 4: CIE 1976  $L^*a^*b^*$  Farbenraum" (editorial Beuth-Verlag, edición 2011-07). Cada color perceptible en este espacio de color tridimensional está definido por el lugar de color con las coordenadas  $L^*$  (luminosidad),  $a^*$  (valor rojo-verde) y  $b^*$  (valor amarillo-azul). En la práctica de la teoría de los colores contrarios se oponen en este caso verde y rojo en el eje  $a^*$  y los colores amarillo-azul en el eje  $b^*$ . Cuanto más positivo es un valor  $a^*$ , más acusado es el color rojo. El color verde es por el contrario más acusado cuanto más negativo es el color  $a^*$ . En el eje  $b^*$ , el cual se encuentra en perpendicular con respecto al eje  $a^*$ , este comportamiento es análogo en lo referente a los colores contrarios amarillo-azul. Cuanto más positivo es un valor  $b^*$ , más acusado es el color amarillo. El color azul es por el contrario más acusado cuanto más acusado es el valor  $b^*$ . El eje  $L^*$  se encuentra en perpendicular sobre un plano, el cual está formado por las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  y reproduce la luminosidad. El eje  $L^*$  se denomina también como eje gris neutral. Comprende los puntos finales negro ( $L = 0$ ) y blanco ( $L = 100$ ). Además de estos parámetros se indica también a menudo la saturación de color  $C^*$  (también croma, cromaticidad o policromía). Este valor resulta directamente de los valores  $a^*$  y  $b^*$  y representa la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de  $a^*$  y  $b^*$ .  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$  y  $C^*$  son valores libres de dimensión. Habitualmente se usa sin embargo la dimensión unidades CIELAB en este sentido.

En la medición de color de pigmentos rojos de óxido de hierro ha resultado particularmente indicativa la medición en una llamada prueba en una resina alquídica larga en aceite tixotrópica (según DIN EN ISO 11664-4:2011-07 y DIN EN ISO 787-25:2007, usándose a diferencia de ello una resina alquídica larga en aceite con un contenido de aceite del 64 % en peso en lugar del 63 % en peso y un agente tixotrópico diferente. Se indican detalles en el apartado ejemplos y métodos). Esta prueba se denomina según la invención prueba de barniz. La resina alquídica tiene la ventaja de que no seca. De esta manera las mediciones son posibles con mayor rapidez que en caso de que la pasta deba secarse antes de la medición. Otros detalles de este método de prueba se indican en el apartado ejemplos y métodos. Esta prueba se usa también para la especificación de pigmentos rojos producidos industrialmente, por ejemplo, de los de la empresa LANXESS Deutschland GmbH. En este caso, tal como es habitual en la industria de los pigmentos, se indican además de los valores absolutos  $a^*$ ,  $b^*$  y  $L^*$ , también valores diferenciales  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  y  $\Delta L^*$ . Estos valores diferenciales se determinan mediante comparación de los valores de la muestra a medir con un estándar de referencia y representan la diferencia de valor (muestra) menos valor (referencia). Los estándares de referencia mismos se comparan de nuevo entre sí y poseen números de carga concluyentes, de manera que además de la comparación de los valores absolutos  $a^*$ ,  $b^*$  y  $L^*$  es posible también siempre una comparación directa entre muestras y estándares de referencia de diferentes generaciones, incluso cuando la muestra de referencia original ya no está disponible. Otro parámetro para la medición de comparación es la variación de color  $\Delta E^*$ . Ésta se determina a partir de los valores diferenciales  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  y  $\Delta L^*$  y representa la raíz

cuadrada de la suma de los cuadrados de  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  y  $\Delta L^*$ .

Para la realización de la prueba de barniz existen dos variantes, en concreto, la medición en el color de un solo pigmento y en el blanqueamiento. En el caso de la medición de color de un solo pigmento se dispersa el pigmento en una pasta clara en condiciones estándar definidas en la norma. Los valores de color de la pasta de color pigmentada se determinan entonces. En el caso de la medición en el blanqueamiento se añade a la pasta dióxido de titanio de 1 : 5. Mediante el blanqueamiento puede valorarse la valoración de la intensidad de color y la pureza de color de un pigmento incluso en presencia de un pigmento blanco, el cual aclara el color.

Pueden producirse pigmentos rojos de óxido de hierro particularmente puros en color para la industria del barniz, con un valor  $a^*$  en el color de un solo pigmento con de 29 a 30,5 unidades CIELAB mediante los procedimientos de Copperas, de precipitación y de rojo Penniman. Éstos se caracterizan en el color de un solo pigmento en una prueba de barniz por el particular matiz rojo y amarillo y la saturación de color  $C^*$  es de hasta 40,0 unidades CIELAB. En el blanqueamiento, es decir, en la mezcla que se ha descrito más arriba con dióxido de titanio, muestran no obstante una reducción clara en el matiz rojo, es decir, valores  $a^*$  más bajos. Desde el punto de vista de la técnica de aplicación sería no obstante particularmente ventajoso tener a disposición pigmentos rojos de óxido de hierro, los cuales presenten un matiz rojo muy alto tanto en el color de un solo pigmento, como también en el blanqueamiento como mezcla con dióxido de titanio. Como un parámetro particularmente adecuado para describir el comportamiento del matiz rojo en el color de un solo pigmento y en el blanqueamiento, se define por lo tanto la suma de los valores  $a^*$  de color de un solo pigmento y de blanqueamiento. En caso de compararse diferentes productos que pueden ser obtenidos comercialmente en lo que se refiere a este parámetro, puede verse que la suma de  $a^*$  (color de un solo pigmento) y  $a^*$  (blanqueamiento) se encuentra claramente por debajo de 58,0 unidades CIELAB.

En la siguiente tabla se indican los valores de color en la prueba de barniz en color de un solo pigmento y en el blanqueamiento de diferentes pigmentos disponibles comercialmente.

Tabla 1: valores de color de pigmentos rojos de óxido de hierro según el estado de la técnica

Óxido de hierro	$a^*$ color de un solo pigmento	$b^*$ color de un solo pigmento	$C^*$ color de un solo pigmento	$a^*$ blanqu.	$b^*$ blanqu.	$C^*$ blanqu.	Suma $a^*$ color de un solo pigmento + $a^*$ blanqu.
R1599D <sup>1)</sup>	30,5	24,8	39,3	27,2	18,8	33,1	57,7
R1299D <sup>1)</sup>	30,3	24,9	39,2	27,4	20,1	34,0	57,7
SILO208 <sup>2)</sup>	29,7	23,8	38,0	26,1	17,4	31,4	55,8
Bayferrox® 105 <sup>3)</sup>	29,5	24,5	38,4	25,9	18,1	31,6	55,4
Bayferrox® 110 <sup>3)</sup>	28,4	23,0	36,6	25,6	17,8	31,2	54,0
Penniman Red 808 <sup>4)</sup>	29,3	25,2	38,7	28,2	24,7	37,5	57,5
Penniman Red NS110 <sup>4)</sup>	29,7	24,5	38,5	27,2	21,2	34,4	56,9
Pigmento análogo ejemplos 3 y 4 de DE4235947A <sup>5)</sup>	30,0	25,2	39,2	27,1	20,2	33,8	57,1
Pigmento análogo ejemplos 3 y 4 <sup>5)</sup> de DE4235947A <sup>5)</sup>	28,8	26,4	39,1	27,8	25,7	37,9	56,6

<sup>1)</sup> Pigmento Copperas® de la empresa Rockwood Pigments NA, Inc., producido según el procedimiento Copperas®

<sup>2)</sup> Pigmento Ferroxide™ de la empresa Rockwood Pigments NA, Inc., producido según el procedimiento de precipitación

<sup>3)</sup> Pigmentos de la empresa LANXESS Deutschland GmbH, producidos según el procedimiento Laux a través de un paso de calcinación.

<sup>4)</sup> Pigmentos de la empresa Yixing Yuxing Industry and Trading Company, producidos según el procedimiento de rojo Penniman (),

<sup>5)</sup> Pigmentos producidos según el procedimiento de precipitación. Los ejemplos se produjeron de manera análoga a los ejemplos 3 y 4 del documento DE 4235947A y sus valores de color se midieron en la prueba de barniz en color de un solo pigmento y en el blanqueamiento. Es objetivo de la invención el uso de un pigmento de hematita cuya suma de los valores  $a^*$  en color de un solo pigmento y en el blanqueamiento en la prueba de barniz sea de 58,0 a 61,0 unidades CIELAB, preferentemente de 58,0 a 60,0 unidades CIELAB, de manera más preferente aún de 58,5 a 61,0 unidades CIELAB, de manera más preferente aún de 58,5 a 60,0 unidades CIELAB, de manera particularmente preferente de 59,0 a 61,0 unidades CIELAB, de manera más preferente aún de 59,0 a 60,0, para la producción de una preparación acuosa con contenido de dióxido de titanio, comprendiendo

de 50 a 60 % del pigmento de hematita y dióxido de titanio,  
de 8 a 25 % de agente aglutinante,  
de 0,2 a 1 % de agente de dispersión,  
de 0,5 a 1 % de agentes auxiliares y

5 resto de agua.

#### A) Pigmento de hematita

10 En una forma de realización preferente la invención comprende los pigmentos según la invención, cuya suma de los valores  $a^*$  en color de un solo pigmento y en el blanqueamiento de la prueba de barniz es de 58,0 a 61,0 unidades CIELAB, preferentemente de 58,0 a 60,0 unidades CIELAB, de manera más preferente aún de 58,5 a 61,0 unidades CIELAB, de manera más preferente aún de 58,5 a 60,0 unidades CIELAB, de manera particularmente preferente de 59,0 a 61,0 unidades CIELAB, de manera particularmente preferente de 59,0 a 60,0 unidades CIELAB, así como un  
15 revestimiento orgánico, preferentemente con aceites, ceras, ácidos grasos o sales de ácidos grasos, y/o un revestimiento inorgánico, preferentemente con sales inorgánicas como carbonatos, óxidos e hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos o de Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn y/o Ca o respectivamente no.

20 Los pigmentos de hematita preferentes presentan la modificación  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . En otra forma de realización preferente comprenden un tamaño de partícula de 0,1 a 0,3  $\mu\text{m}$ . De manera particularmente preferente al menos un 80 % en peso de los pigmentos de hematita preferentes presentan un tamaño de partícula de 0,1 a 0,3  $\mu\text{m}$ .

25 Los pigmentos de hematita presentan además de ello preferentemente un índice de aceite de 15 a 26, preferentemente de 15 a 24, medido según DIN EN ISO 787-5: 1995.

De manera también preferente los pigmentos de hematita tienen un contenido de agua de 1,0 % en peso o de más, preferentemente de 1,0 a 5,0 % en peso. El agua se presenta de manera particularmente preferente como agua cristalina.

30 Los pigmentos de hematita tienen también preferentemente un contenido de cloruro de 0,001 a 0,1 % en peso de cloruro. Con contenido de cloruro se hace referencia según la invención al contenido total de cloruro en el pigmento de hematita.

35 Son particularmente preferentes aquellos pigmentos de hematita que presentan la modificación  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , un tamaño de partícula de 0,1 a 0,3  $\mu\text{m}$ , de manera muy particularmente preferente al menos un 80 % en peso de los pigmentos de hematita un tamaño de partícula de 0,1 a 0,3  $\mu\text{m}$ , y un índice de aceite de 17 a 26, preferentemente de 19 a 24, medido según DIN EN ISO 787-5 : 1995 y preferentemente un contenido de agua de 1,0 % en peso o más, preferentemente de 1,0 a 5,0 % en peso.

#### 40 Producción de los pigmentos de hematita

Los pigmentos de hematita se producen de manera preferente mediante la reacción de hierro con una suspensión de germen de hematita acuosa y una solución de sal de hierro (II), preferentemente solución de nitrato de hierro (II), en presencia de al menos un gas con contenido de oxígeno, el llamado procedimiento de rojo Penniman. En otra  
45 forma de realización preferente los pigmentos de hematita se producen conforme a un procedimiento que excluye un paso de calcinación a temperaturas de más de 600 °C.

En otra forma de realización el procedimiento de producción comprende al menos la reacción de hierro, suspensión de germen de hematita, con contenido de gérmenes de hematita, los cuales presentan un tamaño de partícula de  
50 100 nm o menos y una superficie BET específica de 40  $\text{m}^2/\text{g}$  a 150  $\text{m}^2/\text{g}$  (medido según DIN 66131), y solución de nitrato de hierro (II) en presencia de al menos un gas con contenido de oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °C, caracterizada porque la reacción se produce durante la gasificación con un gas con contenido de oxígeno en un intervalo de pH de pH 2,2 a pH 4,0, preferentemente de pH 2,2 a pH 3,0, produciéndose una suspensión de pigmento de hematita.

55 En una forma de realización preferente la reacción se produce en las al menos primeras 40 horas durante la gasificación con un gas con contenido de oxígeno, preferentemente durante más del 80 % de las primeras 40 horas durante la gasificación en un intervalo de pH de pH 2,2 a pH 4,0, preferentemente de pH 2,2 a pH 3,0.

60 De manera sorprendente la regulación del valor de pH de la suspensión de reacción se logra debido a que además del gas con contenido de oxígeno se introduce también nitrógeno gaseoso en la mezcla de reacción, preferentemente en la fase líquida. Esto puede ocurrir o bien durante la totalidad del tiempo de reacción, por ejemplo, con diferentes volúmenes/hora de tiempo de reacción, o preferentemente solo cuando cae el valor de pH de la mezcla de reacción a por debajo de 2,2. El nitrógeno gaseoso contiene preferentemente de 0 a 10 % en volumen de oxígeno, preferentemente de 0 a 1 % en volumen de oxígeno. Igualmente, de manera preferente el gas  
65 con contenido de oxígeno contiene de 15 a 100 % en volumen de oxígeno. De manera preferente se introduce una

cantidad tal de nitrógeno gaseoso en la mezcla de reacción, que el contenido de oxígeno en relación con el volumen total del gas con contenido de oxígeno y nitrógeno gaseoso es de 0 a 15 % en volumen, preferentemente de 0 a 10 % en volumen. En este caso la introducción del nitrógeno gaseoso puede producirse de tal manera que la introducción del gas con contenido de oxígeno o bien se continua o se interrumpe, pero la suma de los volúmenes de gasificación con gas con contenido de oxígeno y nitrógeno gaseoso es de al menos 1 m<sup>3</sup> de volumen de gas / m<sup>3</sup> de volumen de preparación / hora. Mediante la introducción de nitrógeno gaseoso en la mezcla de reacción aumenta el valor de pH de la mezcla de reacción con una velocidad tal que de esta manera puede mantenerse el valor de pH de la mezcla de reacción dentro del límite de pH 2,2 a pH 4,0, preferentemente de pH 2,2 a pH 3,0. La introducción de nitrógeno se finaliza según la invención tras alcanzarse el límite de pH superior de más de pH 4,0, preferentemente más de pH 3,0, y se inicia de nuevo solo tras alcanzarse el valor de pH inferior de menos de pH 2,2. En la figura 1 se representa un perfil de pH de un procedimiento de este tipo. En el eje x se representa el tiempo de reacción y en el eje y el valor de pH de la mezcla de reacción.

Una reducción del volumen de gasificación con el gas con contenido de oxígeno a por debajo de 0,2 volumen de gas / m<sup>3</sup> de volumen de preparación / hora sin introducción adicional de nitrógeno gaseoso conduce por el contrario solo temporalmente a un aumento del valor de pH, pero conduce a continuación en menos de una hora, debido al inicio de una pasivación del hierro contenido en la mezcla de reacción, a una fuerte caída del valor de pH a pH 1,7 o menos. Una pasivación del hierro se produce mediante la formación de hidróxido de hierro cerrado y de sedimentos de óxido de hierro en la superficie de hierro. El hierro se humecta de esta manera en superficie por completo mediante una capa de óxido de hierro cerrado/hidróxido de hierro. Esto conduce a una terminación prematura no deseada y con ello a una reacción incompleta.

El perfil de pH de una reacción normal según el procedimiento de rojo Penniman según el estado de la técnica se representa en la figura 2.

En el eje x se representa el tiempo de reacción y en el eje y el valor de pH de la mezcla de reacción. El valor de pH de la mezcla de reacción se encuentra habitualmente en 2,5 o más y se define por la mezcla de la solución de nitrato de hierro (II) ácida y la suspensión de germen de hematita ácida. Tras el inicio de la gasificación a temperaturas elevadas, normalmente a de 70 a 99 °C, cae el valor de pH en aproximadamente 20 horas a por debajo de 2,1 y aumenta entonces dentro de otras 40 horas de nuevo a un valor de pH de 2,1 a 2,3. En reacciones, las cuales presentan un perfil de pH de este tipo, se obtienen pigmentos de hematita, los cuales presentan una suma de los valores a\* en el color de un solo pigmento y en el blanqueamiento de 57,5 y menos.

En una forma de realización se lleva a cabo la reacción durante tanto tiempo hasta que el pigmento de hematita presenta el tono de color deseado en la prueba de barniz, es decir, los correspondientes valores a\* en el color de un solo pigmento y en el blanqueamiento. Habitualmente los valores a\* aumentan durante la reacción en presencia del al menos un gas con contenido de oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °C. Por esta razón durante la reacción se extraen muestras en diferentes momentos y se evalúan en la prueba de barniz. Habitualmente una prueba en la prueba de barniz puede llevarse a cabo en el plazo de una hora. Dentro de este tiempo pueden volver a cambiar ligeramente los valores de color de la hematita en la mezcla de reacción. En el caso de una producción industrial a gran escala según el procedimiento preferente, que se desarrolla conforme a la experiencia de manera muy reproducible, el experto podrá determinar no obstante el momento óptimo para la interrupción de la reacción.

En otra forma de realización el procedimiento preferente comprende la separación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita conforme a métodos habituales.

La reacción de hierro, suspensión de germen de hematita y solución de nitrato de hierro (II) en presencia de al menos un gas con contenido de oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °C se denomina también composición de pigmento.

Los pigmentos de hematita producidos presentan la modificación hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y se denominan por lo tanto también en relación con esta invención pigmentos de hematita.

La composición de pigmento según un procedimiento de este tipo se lleva a cabo en una forma de realización en un reactor según la figura 3.

Los dispositivos adicionales adecuados para llevar a cabo el procedimiento de producción se explican con mayor detalle a continuación mediante la figura 3.

En la figura 3 se reproduce la representación de un dispositivo usado de manera preferente.

En la figura 3 significan:

A Gas con contenido de oxígeno

## ES 2 711 339 T3

	Fe	Hierro
	AQ-Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Solución de nitrato de hierro (II)
5	S-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Suspensión de germen de hematita
	PAQ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Suspensión de pigmento de hematita
	H <sub>2</sub> O	Agua
10	NOX	Flujo de material con contenido de nitrógeno (gas de escape procedente de la suspensión de pigmento de hematita)
	1	Reactor para la producción de suspensión de pigmento de hematita
15	11	Depósito de reacción
	12	Recipiente para hierro
20	13	Unidad de gasificación
	111	Entrada para solución de nitrato de hierro (II), suspensión de germen de hematita
	112	Salida para NOX
25	113	Salida para suspensión de pigmento de hematita
	114	Salida para fase líquida
30	115	Entrada para fase líquida
	2	Dispositivo de agitación
	21	Accionamiento
35	22	Conexión entre accionamiento y órgano agitador
	23	Órgano agitador
40	31	Bomba
	41	Electrodo de pH

El reactor **1** comprende normalmente uno o varios depósitos de reacción de materiales que son resistentes a las sustancias de uso. Los depósitos de reacción pueden ser por ejemplo simplemente depósitos introducidos en la tierra amurallados o revestidos de azulejo. Los reactores comprenden por ejemplo también depósitos de vidrio, materiales plásticos resistentes a ácido nítrico, como por ejemplo politetrafluoroetileno (PTFE), acero, por ejemplo, acero esmaltado, acero revestido de material plástico o barniz, acero fino con el número de material 1.44.01. Los depósitos de reacción pueden ser abiertos o cerrados. En formas de realización preferentes de la invención los depósitos de reacción son cerrados. Los depósitos de reacción están configurados normalmente para temperaturas de entre 0 y 150 °C y para presiones de 0,05 MPa a 1,5 MPa.

Una forma de realización preferente de un reactor **1** se reproduce en la figura 1. El reactor **1** presenta al menos depósito de reacción **11**, depósito **12** para hierro, unidad de gasificación **13** para el al menos un gas con contenido de oxígeno **A**, entrada **111** para al menos solución de nitrato de hierro (II) y suspensión de germen de hematita, salida **112** para un flujo de material con contenido de óxido de nitrógeno **NOX**, salida **113** para la suspensión de pigmento de hematita, salida para fase líquida **114**, entrada para fase líquida **115**, un dispositivo de agitación **2** que comprende un accionamiento **21**, una conexión entre accionamiento y órgano agitador **22**, un órgano agitador **23**, una bomba **31** y un electrodo de pH **41**. La salida **114**, la entrada **115** y la bomba **31** están unidas entre sí a través de una conducción de tal manera que la fase líquida puede transportarse a través de la misma a modo de circuito hacia el exterior del depósito de reacción **11** y de nuevo hacia el interior del depósito de reacción **11**.

Otra forma de realización preferente del reactor **1** presenta al menos depósito de reacción **11**, recipiente **12** para hierro, unidad de gasificación **13** para el al menos un gas con contenido de oxígeno **A**, entrada **111** para al menos solución de nitrato de hierro (II) y suspensión de germen de hematita, salida **112** para un flujo de material con contenido de óxido de nitrógeno **NOX**, salida **113** para la suspensión de pigmento de hematita, y eventualmente un

electrodo de pH **41**.

5 Otra forma de realización preferente de un reactor **1** presenta al menos depósito de reacción **11**, recipiente **12** para hierro, unidad de gasificación **13** para el al menos un gas con contenido de oxígeno **A**, entrada **111** para al menos solución de nitrato de hierro (II) y suspensión de germen de hematita, salida **112** para un flujo de material con contenido de óxido de nitrógeno **NOX**, salida **113** para la suspensión de pigmento de hematita, un dispositivo de agitación **2** comprendiendo un accionamiento **21**, una conexión entre accionamiento y órgano agitador **22**, un órgano agitador **23** y eventualmente un electrodo de pH **41**.

10 Otra forma de realización preferente de un reactor **1** presenta al menos depósito de reacción **11**, recipiente **12** para hierro, unidad de gasificación **13** para el al menos un gas con contenido de oxígeno **A**, entrada **111** para al menos solución de nitrato de hierro (II) y suspensión de germen de hematita, salida **112** para un flujo de material con contenido de óxido de nitrógeno **NOX**, salida **113** para la suspensión de pigmento de hematita, salida para fase líquida **114**, entrada para fase líquida **115**, una bomba **31** y eventualmente un electrodo de pH **41**.

15 El procedimiento de producción preferente se describe a continuación con mayor detalle.

Las figuras describen:

20 Figura 1: perfil de pH de una reacción del procedimiento preferente. El tiempo (h) se indica en el eje x, el valor de pH de la mezcla de reacción en el eje y.

Figura 2: perfil de pH de un procedimiento de nitrato según el estado de la técnica. El tiempo (h) se indica en el eje x, el valor de pH de la mezcla de reacción en el eje y.

25 Figura 3: reactor **1** para llevar a cabo el procedimiento preferente

Figura 4: dispositivo de agitación **2**

30 Ha de señalarse en este punto que el marco de la invención comprende todas las combinaciones cualesquiera y posibles de los ámbitos generales o componentes, intervalos de valores o parámetros de procedimiento mencionados en ámbitos preferentes, expuestos anteriormente y que serán mencionados a continuación.

35 Las suspensiones de germen de hematita acuosas empleadas en el procedimiento según la invención y los gérmenes de hematita contenidos en las mismas se conocen del estado de la técnica. Para ello se remite a la descripción del estado de la técnica. Los gérmenes de hematita contenidos en la suspensión de germen de hematita con contenido de agua comprenden aquellos con un tamaño de partícula de 100 nm o inferior y una superficie BET específica de 40 m<sup>2</sup>/g a 150 m<sup>2</sup>/g (medido según la norma DIN 66131). El criterio del tamaño de partícula se cumple cuando al menos el 90 % de los gérmenes de hematita presentan un tamaño de partícula de 100 nm o inferior, de manera particularmente preferente de 30 nm a 90 nm. Las suspensiones de germen de hematita acuosas empleadas en el procedimiento según la invención comprenden normalmente gérmenes de hematita con una forma de partícula redonda, ovalada o hexagonal.

45 La hematita con tamaño de partícula fino presenta normalmente una alta pureza. Como metales extraños están contenidos en la chatarra de hierro empleada para la producción de la suspensión de germen de hematita, por regla general, manganeso, cromo, aluminio, cobre, níquel, cobalto y/o titanio en las más diversas concentraciones, que en caso de la reacción con ácido nítrico también pueden precipitarse dando lugar a óxidos u oxihidróxidos y pueden incorporarse en la hematita con tamaño de partícula fino. Los gérmenes de hematita contenidos en la suspensión de germen de hematita con contenido de agua presentan normalmente un contenido de manganeso del 0,1 al 0,7 % en peso, preferentemente del 0,4 al 0,6 % en peso. Con gérmenes de esta calidad pueden producirse pigmentos de óxido de hierro rojos de color intenso.

50 Las soluciones de nitrato de hierro (II) empleadas en el procedimiento preferente se conocen del estado de la técnica. Para ello se remite a la descripción del estado de la técnica. Estas soluciones de nitrato de hierro (II) presentan normalmente concentraciones de 50 a 150 g/l de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (indicación de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> con respecto a sustancia anhidra). Además de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, las soluciones de nitrato de hierro (II) pueden contener también cantidades de 0 a 50 g/l de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Son ventajosas sin embargo cantidades lo más bajas posibles de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

60 Como hierro se emplea en el procedimiento preferente habitualmente hierro en forma de alambre, chapas, clavos, granallas o virutas gruesas. En este caso las partes individuales tienen una forma cualquiera y presentan habitualmente un grosor (por ejemplo, medido como diámetro de un alambre o como el grosor de una chapa) de aproximadamente 0,1 milímetros hasta aproximadamente 10 mm milímetros. El tamaño de los haces de alambres o de chapas, que se emplean en el procedimiento, se calcula habitualmente desde el punto de vista practicable. De este modo, el reactor debe poder llenarse con este material de uso sin dificultades, lo cual ocurre generalmente a través de una abertura. El hierro de este tipo se genera, entre otros, como chatarra, o como producto secundario en la industria del procesamiento de los metales, por ejemplo, chapas de estampado.

65

El hierro empleado en el procedimiento preferente presenta por regla general un contenido de hierro de > 90 % en peso. Como impurezas aparecen en este hierro habitualmente metales extraños tales como por ejemplo manganeso, cromo, silicio, níquel, cobre y otros elementos. Puede usarse no obstante también sin desventajas hierro con un mayor grado de pureza. Normalmente se emplea hierro en una cantidad de entre 20 y 150 g/l con respecto al volumen de la mezcla de reacción al inicio de la reacción preferente. En otra forma de realización preferente se distribuye el hierro, preferentemente en forma de chapas de estampado o alambres, por el recipiente de hierro por su superficie con una densidad aparente preferentemente inferior a 2000 kg/m<sup>3</sup>, de manera particularmente preferente inferior a 1000 kg/m<sup>3</sup>. La densidad aparente puede realizarse por ejemplo mediante flexión de chapas de al menos una calidad de hierro y/o mediante disposición precisa del hierro. Esto conduce a que normalmente pase más del 90 por ciento en volumen del gas con contenido de oxígeno inyectado por debajo del recipiente de hierro, por el recipiente de hierro, sin que el gas con contenido de oxígeno se acumule bajo el recipiente de hierro.

El recipiente de hierro, por ejemplo, el recipiente **12**, permite un intercambio de suspensión y gas mediante aberturas presentes en el recipiente de hierro. Pueden representar formas de realización normales para el recipiente de hierro, fondos de tamiz, fondos perforados o rejillas. En una forma de realización, la proporción entre la superficie acumulada de aberturas y la superficie de recipiente total es de 0,1 a 0,9, preferentemente de 0,1 a 0,3. Los agujeros o aberturas necesarios para el intercambio de suspensión se eligen normalmente de tal modo que se evita en su mayor parte la caída del hierro a través del recipiente de hierro. El recipiente de hierro, por ejemplo, el recipiente **12**, puede corresponderse en lo que al diámetro se refiere, con el diámetro interior del reactor, por ejemplo, con el diámetro interior del depósito de reacción **11**, o también puede configurarse más pequeño. En el último caso se coloca de manera preferente lateralmente en el dispositivo de recipiente de hierro una pared, la cual evita una caída del hierro. Esta pared puede ser permeable a la suspensión, por ejemplo, estar configurada como rejilla, o impermeable a la suspensión, y corresponderse por ejemplo con la forma de un tubo o de un paralelepípedo abierto por arriba.

De manera preferente se dispone la cantidad total de hierro en una cantidad de 100 a 140 % en peso, preferentemente de 100 a 120 % en peso de la cantidad de hierro que se hace reaccionar para llevar a cabo el procedimiento. La cantidad de hierro que se ha hecho reaccionar en la reacción se determina a través de pesaje diferencial de la cantidad de hierro antes y tras la reacción.

En una variante según el estado de la técnica se dispone una determinada cantidad de hierro y se añade entonces hierro adicional por porciones durante la totalidad de la duración de la reacción, usándose en total un excedente claro, normalmente de 150 a 20 % en peso de la cantidad de hierro que se hace reaccionar durante la reacción. Debido a ello bien es cierto que puede elevarse el valor de pH de la mezcla de reacción, pero no puede lograrse una mejora de las propiedades de color de los pigmentos resultantes.

En una forma de realización preferente se emplea en el procedimiento para la producción de la suspensión de germen de hematita y/o de la solución de nitrato de hierro (II) y/o de la suspensión de pigmento de hematita, como agua un agua con bajo contenido en sal. Como medida de la carga de sal puede tenerse en consideración de manera simplificada la conductividad. Un agua con bajo contenido en sal en el sentido de la invención presenta una conductividad de 20 µS/cm o menos, de manera preferente de 10 µS/cm o menos, de manera particularmente preferente de 5 µS/cm o menos. Los aniones polivalentes como por ejemplo fosfato, silicato, sulfato y carbonato, contenidos a menudo en agua industrial, pueden tener un efecto de formación de escamas en los pigmentos de óxido de hierro y conducen a que el pigmento de óxido de hierro flocule ya durante la reacción y se deposite en el fondo del reactor como sedimento. Para evitar este efecto se usa de manera preferente agua con bajo contenido en sal, por ejemplo, agua desalinizada por completo (agua VE, del alemán *vollentsalzt*), agua destilada o agua de osmosis inversa. De esta manera continúan mejorándose los valores de color de los pigmentos de hematita. En una forma de realización particularmente preferente se usa en el procedimiento para la producción de la suspensión de germen de hematita y de la solución de nitrato de hierro (II) y de la suspensión de pigmento de hematita, como agua, un agua con bajo contenido en sal. Debido a ello vuelven a mejorarse los valores de color de los pigmentos.

En el procedimiento preferente la reacción de al menos hierro, suspensión de germen de hematita y solución de nitrato de hierro (II) se produce en presencia de al menos un gas con contenido de oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °C.

El al menos un gas con contenido de oxígeno se selecciona de manera preferente de aire, oxígeno, aire calentado por encima de la temperatura del entorno o aire enriquecido con vapor de agua.

Según el procedimiento preferente la reacción de al menos hierro, suspensión de germen de hematita y solución de nitrato de hierro (II) se produce de tal manera que al menos la fase líquida presente durante la reacción se mezcla mediante mezclado mecánico y/o hidráulico o bien no se mezcla. Dado que en la fase líquida hay hematita suspendida, el mezclado mecánico y/o hidráulico se produce eventualmente de manera preferente de tal forma que la hematita suspendida en la fase líquida se mantiene distribuida de manera uniforme en la fase líquida y no se enriquece en la parte inferior de la fase líquida.

Con mezclado mecánico se entiende el mezclado de la fase líquida mediante dispositivos adecuados. La fase líquida contiene de manera preferente también sustancias sólidas suspendidas en la misma, como los gérmenes de hematita o el pigmento de hematita, así como otras sustancias sólidas como, por ejemplo, partículas de hierro. En el caso del mezclado mecánico los dispositivos adecuados comprenden instalaciones de agitación, por ejemplo, agitadores axiales, agitadores radiales y agitadores tangenciales. Los dispositivos de agitación, tales como el dispositivo de agitación **2** de la figura 1, presentan al menos un órgano agitador, tal como el órgano agitador **23** de la figura 1, por ejemplo, propulsor, hélice o paletas, que generan un flujo de la fase líquida. Los dispositivos de agitación presentan además de ello normalmente un accionamiento, tal como el accionamiento **21** de la figura 1, por ejemplo, un motor, y una conexión entre órgano agitador y accionamiento **22**, por ejemplo, un árbol o un acoplamiento magnético. En función del tipo de agitador se generan flujos en dirección radial, es decir, en ángulo recto con respecto al eje de agitación, o en dirección axial, es decir, en paralelo con respecto al eje de agitación, o mezclas de los mismos. Los agitadores de paletas generan por ejemplo preferentemente flujos radiales, los agitadores de paletas inclinadas y agitadores de hélice, flujos axiales. Los flujos axiales pueden estar dirigidos hacia arriba o hacia abajo. En el contexto de la presente invención se prefiere un mezclado mecánico de la fase líquida que esté dirigido axialmente de abajo hacia arriba hacia el hierro. De esta manera se garantiza que también se mezcle la fase líquida, la cual se encuentra en los espacios huecos de las partes de hierro, con la fase líquida, la cual se encuentra fuera de los espacios huecos de las partes de hierro. De manera preferente el al menos un órgano agitador se encuentra por debajo y/o por encima del hierro. Así mismo se prefieren como agitadores, agitadores axiales, de manera particularmente preferente agitadores de paletas inclinadas o agitadores de hélice.

En una forma de realización, en el caso de los órganos agitadores de acción radial hay presentes adicionalmente perturbadores de flujo en el lado interior de la pared del depósito de reacción **1**. De esta manera se evita el arrastre de la fase líquida y la formación de trombos que aparece con ello.

El grado del mezclado mecánico se define a través de la velocidad circunferencial exterior del órgano agitador, por ejemplo, del órgano agitador **23**. Las velocidades circunferenciales preferentes son de 0,5 - 15 m/s, medidas en la circunferencia del círculo que se forma por el diámetro del órgano agitador. La introducción de potencia en la fase líquida, que puede derivarse de la absorción de energía del agitador, es preferentemente de 0,1 a 5 kW por m<sup>3</sup> de volumen de preparación, preferentemente de 0,4 a 3 kW por m<sup>3</sup> de volumen de preparación. La proporción de diámetro de órgano agitador con respecto a diámetro interior de reactor es de preferentemente 0,1 a 0,9. La introducción de potencia en la fase líquida se calcula a partir de la absorción de energía del agitador multiplicada por el grado de eficiencia del agitador en porcentaje. Los grados de eficiencia típicos de agitadores, que se emplean en el procedimiento preferente, se encuentran entre el 70 y el 90 %. Son particularmente preferentes en el marco de la invención velocidades circunferenciales de 1 a 15 m/s y una introducción de potencia de al menos 0,4 kW/m<sup>3</sup> de volumen de preparación.

En otra forma de realización el mezclado hidráulico se produce con la ayuda de una bomba, por ejemplo, la bomba **31**, la cual extrae la fase líquida del reactor en una salida, por ejemplo, la salida **114**, y la suministra al reactor de nuevo en otro punto en una entrada, por ejemplo la entrada **115**. En la entrada y salida, así como en toda la mezcla de reacción, se generan en este sentido flujos. Una mezcla hidráulica se produce con la ayuda de una bomba, por ejemplo, la bomba **31**, la cual extrae la fase líquida del reactor en una salida, por ejemplo, la salida **114**, y la suministra al reactor de nuevo en otro punto en una entrada, por ejemplo, la entrada **115**. En la entrada y salida, así como en toda la mezcla de reacción, se generan en este sentido flujos. En el marco de la invención son preferentes cantidades de recirculación por bombeo de 0,1 a 20 volúmenes de preparación/hora. La cantidad de recirculación por bombeo es por ejemplo con 30 m<sup>3</sup> de volumen de preparación y un valor de 5 volúmenes de preparación / hora de 150 m<sup>3</sup> / hora. En otra forma de realización son preferentes cantidades de recirculación por bombeo que dan lugar a una velocidad de flujo en la entrada, por ejemplo, la entrada **115**, de al menos 0,05 m/s, preferentemente de al menos 0,06 a 15 m/s. En este caso se miden las velocidades de flujo en la entrada directamente en el paso de la conducción, desde la cual fluye la fase líquida bombeada a la mezcla de reacción en el espacio interior del reactor. En otra forma de realización el flujo de la entrada, por ejemplo, la entrada **115**, está dirigido hacia el recipiente de hierro, por ejemplo, recipiente de hierro **12**, preferentemente dirigido desde por debajo del recipiente de hierro hacia el recipiente de hierro con una separación inferior a 2 m, preferentemente inferior a 1 m. En otra forma de realización la entrada, por ejemplo, la entrada **115**, está configurada como conducción tubular o como emisor de dos sustancias o como boquilla.

En una forma de realización preferente del procedimiento preferente la reacción de al menos hierro, suspensión de germen de hematita y solución de nitrato de hierro (II) se produce de tal manera que tiene lugar bajo una gasificación con al menos un gas con contenido de oxígeno con un volumen de gasificación de 6 m<sup>3</sup> de volumen de gas / m<sup>3</sup> de volumen de preparación / hora o menos, preferentemente de 0,2 a 6 m<sup>3</sup> de volumen de gas / m<sup>3</sup> de volumen de preparación / hora, de manera particularmente preferente de 0,2 a 5 m<sup>3</sup> de volumen de gas / m<sup>3</sup> de volumen de preparación / hora, de manera muy particularmente preferente de 0,2 a 3 m<sup>3</sup> de volumen de gas / m<sup>3</sup> de volumen de preparación / hora.

En otra forma de realización la gasificación con al menos un gas con contenido de oxígeno se produce sin mezclado mecánico ni hidráulico. Solo la gasificación con gas con contenido de oxígeno conduce en este caso a un fuerte mezclado de la mezcla de reacción, por ejemplo, con volúmenes de gasificación de 7 a 10 m<sup>3</sup> por hora y m<sup>3</sup> de

volumen de preparación, debido a lo cual se genera en la mezcla de reacción una fuerte convección y una fuerte formación de burbujas, comparable con una intensa ebullición de un líquido, en la superficie de la mezcla de reacción.

- 5 La mezcla de reacción comprende de manera preferente todas las sustancias de uso y los productos sólidos, líquidos y gaseosos que se generan a partir de la misma. Durante la reacción resulta también un flujo de material con contenido de óxido de nitrógeno **NOX**. En una forma de realización preferente se extrae el flujo de material con contenido de óxido de nitrógeno **NOX** del reactor, por ejemplo, a través de la salida **112** del reactor **1**. El volumen de preparación se define de manera preferente como el volumen total de los componentes líquidos y sólidos de la
- 10 mezcla de reacción, que se encuentra en un correspondiente momento de la reacción en el depósito de reacción, por ejemplo, en el reactor **1**. El volumen de preparación puede determinarse por ejemplo en cualquier momento de la reacción a través de una indicación de estado de llenado del reactor, en el que se lleva a cabo la reacción.

- 15 La gasificación con al menos un gas con contenido de oxígeno se produce preferentemente de tal manera que el al menos un gas con contenido de oxígeno se introduce por debajo del recipiente de hierro, por ejemplo, el recipiente **12**, en la fase líquida de la mezcla de reacción. Preferentemente, para la introducción del gas se usa una unidad de gasificación, por ejemplo, unidad de gasificación **13**, tal como por ejemplo anillo de gasificación, boquillas, emisores de (dos) sustancias o una conducción tubular dotada de agujeros, que se encuentra dentro de la mezcla de reacción. Para ello, el al menos un gas con contenido de oxígeno debe presentar una presión suficiente para poder
- 20 actuar contra la presión hidrostática de la columna de líquido de la mezcla de reacción. De manera preferente se introduce entonces por ejemplo a través de la unidad de gasificación **13** u otro dispositivo, nitrógeno gaseoso en la mezcla de reacción, cuando el calor de pH de la mezcla de reacción cae a por debajo de 2,2. La introducción de nitrógeno gaseoso en la mezcla de reacción se finaliza cuando el valor de pH vuelve a encontrarse en el intervalo de pH 2,2 a pH 4,0, preferentemente de pH 2,2 a pH 3,0. La medición del valor de pH de la mezcla de reacción puede
- 25 producirse a través de toma de muestras regular de la mezcla de reacción o a través de una sonda de medición de valor de pH que se encuentra dentro del depósito de reacción, por ejemplo sonda de pH **41**. La sonda de pH **41** está dispuesta de tal manera que se encuentra por completo dentro de la mezcla de reacción.

- 30 Durante el procedimiento preferente se forma el pigmento sobre el germen de hematita contenido en la fase líquida, debido a lo cual se genera una suspensión de pigmento de hematita, cuyos valores cromáticos, preferentemente sus valores  $a^*$  y  $b^*$  en las pruebas de barniz, varían durante la reacción debido al tamaño de partícula y/o la morfología de partícula cambiantes en la composición de pigmento. Mediante la medición de los valores cromáticos del pigmento de hematita contenido en la suspensión de pigmento de hematita se determina el momento en el que se interrumpe el procedimiento preferente. El procedimiento preferente se interrumpe cuando el pigmento de hematita
- 35 en las pruebas de barniz presenta la suma requerida de los valores  $a^*$  en el color de un solo pigmento y en el blanqueamiento de la prueba de barniz de al menos 58,0 unidades CIELAB, preferentemente más de 58,5 unidades CIELAB, de manera particularmente preferente más de 59,0 unidades CIELAB. Una descripción en detalle de la prueba de barniz llevada a cabo se encuentra en el subpunto de ejemplos y métodos. Esto ocurre mediante finalización de la gasificación, opcionalmente mediante enfriamiento simultáneo de la mezcla de reacción hasta una
- 40 temperatura inferior a 70 °C. Los tiempos de reacción típicos para la reacción según la invención se encuentran en de 10 a 150 horas, en función del tono de color deseado.

- 45 En una forma de realización preferente, tras la reacción preferente se produce la separación del pigmento de hematita de la suspensión de hematita de acuerdo con métodos habituales, preferentemente mediante filtración y/o sedimentación y/o centrifugación. De igual manera se produce de manera preferente un lavado de la torta de filtro obtenida tras la separación y un posterior secado de la torta de filtro. Así mismo, antes de la separación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita, se llevan a cabo preferentemente uno o varios pasos de tamizado, de manera particularmente preferente con diferentes anchos de malla y con anchos de malla decrecientes. Esto tiene la ventaja de que de esta manera se separan cuerpos extraños, por ejemplo, piezas de
- 50 metal, de la suspensión de pigmento de hematita, que de lo contrario contaminarían el pigmento de hematita.

- 55 Para la separación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita pueden llevarse a cabo todos los procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo, sedimentación con posterior separación de la fase acuosa o filtración a través de filtros de prensa, por ejemplo, a través de filtros de prensa de membrana.

- 60 En una forma de realización preferente del procedimiento preferente puede añadirse al menos una sal de sulfato, por ejemplo sulfato de hierro (II) y/o un sulfato alcalino o alcalinotérreo, preferentemente sulfato de hierro (II) y/o sulfato de sodio, a la suspensión de pigmento de hematita durante o antes del tamizado y/o durante o antes de la separación. Esto tiene la ventaja de que se acelera la sedimentación del pigmento de hematita a partir de la suspensión de pigmento de hematita. Esto facilita la posterior separación del pigmento de hematita.

- 65 Opcionalmente se produce a continuación al menos un lavado del sedimento o torta de filtro separados de esta manera. Opcionalmente, después de la separación y/o del lavado se produce un secado del pigmento de hematita separado de esta manera, por ejemplo, con secadores filtradores, secadores de cinta, secadores amasadores, secadores ultrarrápidos de centrifugación, armarios de secado o secadores por pulverización. De manera preferente el secado se produce con secadores de cinta, secadores de plato, secadores amasadores y/o secadores por

pulverización.

De manera sorprendente se ponen a disposición con el procedimiento preferente pigmentos de hematita, los cuales se adecuan particularmente bien para el uso según la invención para la producción de preparaciones de pigmento acuosas con contenido de dióxido de titanio, estables en molienda.

#### A) Dióxido de titanio

Como dióxido de titanio preferente se usa el tipo rutilo, en particular uno tal con un tamaño de partícula medio de 0,25 a 0,35  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,30 a 0,31  $\mu\text{m}$ . El dióxido de titanio preferente tiene igualmente una adsorción de aceite de 18 a 24 g/100g medido según DIN EN ISO 787-5: 1995. De manera también preferente el dióxido de titanio tiene un revestimiento de superficie que contiene óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ).

El óxido de titanio se usa de manera preferente en una cantidad de 5 a 20 % en peso, en particular de 8 a 15 % en peso, referido a la preparación acuosa.

Es preferente también una proporción en peso de pigmento de hematita con respecto a  $\text{TiO}_2$  de 1 : 0,5 a 1 : 20, en particular de 1 : 1 a 1 : 10.

#### C) Agentes aglutinantes

De manera preferente se usarán con mayor frecuencia como agentes aglutinantes dispersiones de polímeros de material plástico o copolímeros, usándose como monómeros ácido acrílico, éster de ácido acrílico, anhídrido acrílico, acrilonitrilo, ácido metacrílico, ácido maleico, éster de ácido maleico, anhídrido maleico, estireno, olefinas, cloruro de vinilo o acetato de vinilo.

Los agentes de dispersión para pigmentos inorgánicos tienen la función de humectar y de dispersar los pigmentos y de estabilizar las preparaciones de pigmentos.

Según el estado de la técnica se usan de manera preferente agentes de dispersión poliméricos y agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos, para dispersar los pigmentos en dispersiones acuosas o para modificar la superficie.

Como agentes de dispersión poliméricos se usan habitualmente polímeros de bajo peso molecular de ácido acrílico o copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico y sus sales de sodio, de potasio o de amonio.

Como agentes tensioactivos aniónicos se usan compuestos anfífilos, cuyo grupo hidrófobo representa un radical alifático o aromático y cuyo grupo hidrófilo contiene un grupo de ácido carbónico, sulfónico o fosfónico o representa un éster del ácido sulfúrico o del ácido fosfórico.

Como agentes tensioactivos no iónicos preferentes, que se emplean como agentes de dispersión para preparaciones de pigmento, se describen etoxilatos de alcohol graso, etoxilatos de alquilfenol y copolímeros de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de estireno.

Son agentes de dispersión aniónicos adecuados de manera preferente agentes tensioactivos aniónicos del grupo de las sales de sodio, de potasio y de amonio de ácidos grasos, sulfonatos de alquilbenceno, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de olefina, sulfonatos de polinaftalina, alquilsulfatos, sulfatos de éter de polietilenglicol de alquilo, sulfatos de éter polietilenglicol de alquil-fenol, éster de ácido sulfosuccínico, éster de ácido fosfórico - éster de polietilenglicol de alquilo, ácido carbónico de éter de polietilenglicol de alquilo y sus sales, semiéster del ácido sulfúrico y éster del ácido fosfórico de fenoletoxilatos de estireno sustituido, ácidos carbónicos de éter de polietilenglicol de fenol de estireno sustituido y sus sales, isetonatos de ácido graso sódico, metiltauridas de ácidos grasos sódicos, sarcosidos de ácidos grasos sódicos.

Son agentes humectantes y agentes disolventes adecuados preferentemente éter de glicol, entendiéndose con ello en este caso en particular compuestos con grupos etoxi y/o propoxi, los cuales presentan masas molares medias de entre 200 y 20.000 g/mol, en particular éter de polietilenglicol o éter de polipropilenglicol con una masa molar media de entre 200 y 20.000 g/mol, mono, di o trietilenglicol, mono, di o tripropilenglicol, éter de polialquilenglicol de metilo, etilo, propilo, butilo o de alquilo de mayor valencia, con 1, 2, 3 o más unidades de etilenglicol o de propilenglicol, como por ejemplo, metoxipropanol, éter de dipropileno-glicolmono-metilico, monometiléter del tripropilenglicol, monobutiléter de etilenglicol, monobutiléter de dietilenglicol, polietilenglicoléter de butilo, polietilenglicoléter de propilo, polietilenglicoléter de etilo, polietilenglicoléter de metilo, polietilenglicoléter de dimetilo, polipropilenglicoléter de dimetilo, etoxilatos de glicerina con un peso molecular de 200 a 20.000 g/mol, alcoxilatos de pentaeritritol con un peso molecular de 200 a 20.000 g/mol, u otros productos de etoxilación o alcoxilación y copolímeros estadísticos o de bloque que se produjeron mediante adición de óxido de etileno y/u óxidos de propileno a alcoholes monovalentes o de mayor valencia, con un peso molecular de 200 a 20.000 g/mol. Masa molar/peso molecular medio significa masa molar/peso molecular promedio.

Son agentes auxiliares adecuados de las preparaciones de pigmentos acuosas según la invención preferentemente sustancias orgánicas o hidrotropicas solubles en agua, que sirven eventualmente también como agente disolvente.

5 Son particularmente adecuados por ejemplo formamida, urea, tetrametilurea, ε-caprolactama, glicerina, diglicerina, poliglicerina, N-metilpirrolidona, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, tioglicol, bencenosulfonato sódico, sulfonato de xileno sódico, sulfonato de tolueno sódico, sulfonato de cumeno sódico, dodecilsulfonato sódico, benzoato sódico, salicilato sódico, butilmonoglicolsulfato sódico.

10 Son agentes antiespumantes adecuados preferentemente agentes antiespumantes de aceite mineral y sus emulsiones, agentes antiespumantes de aceite de silicona y emulsiones de aceite de silicona, polialquilenglicoles, ésteres de ácidos grasos de polialquilenglicol, ácidos grasos, alcoholes superiores, éster de ácido fosfórico, sílice modificado de manera hidrófoba, triestearato de aluminio, ceras de polietileno y ceras de amida.

15 Son aditivos de reología adecuados como medios para la regulación de la viscosidad, por ejemplo, derivados del almidón y de la celulosa y uretanos etoxilados con modificación hidrofóbica (espesantes HEUR, del alemán *hydrophobmodifizierte ethoxylierte Urethane*), espesantes de acrilato hinchables en medio alcalino, espesantes de acrilato con modificación hidrofóbica, polímeros del ácido acrilamido-metilpropanosulfónico, espesantes de bentonita o ácido silícico pirogénico. Se añaden conservantes para la estabilización de las preparaciones de pigmentos acuosas y para evitar el crecimiento no controlado de bacterias, algas y hongos. Son biocidas adecuados  
20 formaldehído, componentes de separación de formaldehído, metilisotiazolinona, clorometilisotiazolinona, benzoisotiazolinona, bronopol y dibromodicianobutano.

25 Como sustancias tampón y reguladores del pH se emplean de manera preferente bases y ácidos orgánicos o inorgánicos. Son bases orgánicas preferentes aminas, como por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, diisopropilamina, 2-amino-2-metil-1-propanol o dimetilaminometilpropanol. Son bases inorgánicas adecuadas hidróxido de sodio, de potasio o de litio o amoniaco.

### Preparación de pigmento

30 La invención se refiere también a una preparación de pigmento, la cual contiene:

de 50 a 60 % del pigmento de hematita y dióxido de titanio,  
de 8 a 25 % de agente aglutinante,  
de 0,2 a 1 % de agente de dispersión,  
35 de 0,5 a 1 % de agentes auxiliares y

el resto agua.

40 En otra forma de realización preferente los pigmentos de hematita presentan adicionalmente un comportamiento de flujo newtoniano cuando se presentan en forma de pastas, por ejemplo, en forma de pastas universales de pigmento.

45 El comportamiento de flujo newtoniano se define por una dependencia determinada de la viscosidad de la pasta de la velocidad de cizallamiento. La viscosidad se define como la medida para la viscosidad de un fluido, por ejemplo, de una pasta de pigmento, y presenta la unidad Pa · s. Cuanto más baja es la viscosidad, más fluido es el fluido. La velocidad de cizallamiento es un concepto de la reología, es decir, de la enseñanza de comportamientos de deformación y de flujo de material y se define como la medida de la carga elástica, a la cual se somete una muestra en una medición reológica. La velocidad de cizallamiento se denomina también gradiente de cizallamiento. La velocidad de cizallamiento tiene la unidad del valor inverso del tiempo, habitualmente 1/s. En el caso de fluidos con  
50 comportamiento de fluido newtoniano ideal su viscosidad es independiente de la velocidad de cizallamiento a la cual se mide la velocidad. La viscosidad para pastas de pigmento se mide según la invención con un viscosímetro de placa y cono (Rheo3000 de la empresa Fa. Brookfield Engineering Laboratories, Inc., EEUU) con velocidades de cizallamiento de 500/s a 2000/s. El criterio de un comportamiento de flujo newtoniano se cumple según la invención cuando la viscosidad se desvía en cada valor de medición con respecto a velocidades de cizallamiento de 500/s,  
55 1000/s, 1500/s y 2000/s a razón de un 10 % o menos, preferentemente a razón de un 5 % o menos, del valor medio aritmético de los valores de medición de velocidades de cizallamiento de 500/s, 1000/s, 1500/s y 2000/s. En caso de darse una medición con una velocidad de cizallamiento, por ejemplo, cuando la viscosidad es mayor a la viscosidad máxima que puede medirse, entonces el criterio de un comportamiento de flujo newtoniano según la invención tampoco se cumple. La medición de la viscosidad con diferentes velocidades de cizallamiento se lleva a cabo según  
60 la invención a 20 °C. La pasta de pigmento usada para la medición es una pasta universal habitual con la siguiente composición en porcentaje en peso:

	PEG 200	10,0
	Agua	14,7
65	Byk 044	2,0
	Disperbyk 102	2,0

## ES 2 711 339 T3

Bentone SD 2	1,0
Disperbyk 185	8,8
Pigmento	61,5

5 Los componentes usados en este caso son:

PEG 200: polietilenglicol 200, Merck KGaA, Alemania

Byk 044: agente antiespumante con contenido de silicona para tintas de impresión acuosas y barnices de sobreimpresión de la empresa BYK Chemie GmbH, Alemania

10 Disperbyk 102 aditivo humectante y de dispersión libre de agente disolvente de la empresa BYK Chemie GmbH, Alemania

Bentone SD 2 aditivo reológico de la empresa Elementis Specialities, EEUU

Disperbyk 185 aditivo humectante y de dispersión libre de agente disolvente de la empresa BYK Chemie GmbH, Alemania

15 La pasta se produce en cuanto que todos los componentes se mezclan entre sí durante 30 minutos en un dispositivo de disolución a 4500 rpm.

Esta prueba se denomina prueba de viscosidad en pasta.

20 En esta forma de realización los pigmentos rojos de óxido de hierro empleados según la invención presentan una suma de los valores  $a^*$  en el color de un solo pigmento y en el blanqueamiento en la prueba de barniz de al menos 58,0 unidades CIELAB, preferentemente de más de 58,5 unidades CIELAB, de manera particularmente preferente de más de 59,0 unidades CIELAB, y en la prueba de viscosidad en pasta un comportamiento de flujo newtoniano, desviándose la viscosidad en cada valor de medición con respecto a velocidades de cizallamiento de 500/s, 1000/s, 1500/s y 2000/s a razón de un 10 % o menos, preferentemente a razón de un 5 % o menos, del valor medio aritmético de los valores de medición de velocidades de cizallamiento de 500/s, 1000/s, 1500/s y 2000/s.

30 En otra forma de realización los pigmentos rojos de óxido de hierro empleados según la invención presentan una suma de los valores  $a^*$  en el color de un solo pigmento y en el blanqueamiento en la prueba de barniz de al menos 58,0 a 61,0 unidades CIELAB, preferentemente de 58,0 a 60,0 unidades CIELAB, de manera más preferente de 58,5 a 61,0 unidades CIELAB, de manera más preferente de 58,5 a 60,0 unidades CIELAB, de manera particularmente preferente de 59,0 a 61,0 unidades CIELAB, de manera muy particularmente preferente de 59,0 a 60,0 unidades CIELAB y en la prueba de viscosidad en pasta un comportamiento de flujo newtoniano, desviándose la viscosidad en cada valor de medición con respecto a velocidades de cizallamiento de 500/s, 1000/s, 1500/s y 2000/s a razón de un 10 % o menos, preferentemente a razón de un 5 % o menos, del valor medio aritmético de los valores de medición de velocidades de cizallamiento de 500/s, 1000/s, 1500/s y 2000/s.

40 En una forma de realización particularmente preferente los pigmentos empleados según la invención presentan una suma de los valores  $a^*$  en el color de un solo pigmento y en el blanqueamiento en la prueba de barniz de al menos 58,0 unidades CIELAB, preferentemente de más de 58,5 unidades CIELAB, de manera particularmente preferente de más de 59,0 unidades CIELAB, y en la prueba de viscosidad en pasta viscosidades a velocidades de cizallamiento de 500/s, 1000/s, 1500/s y 2000/s de 0,300 a 0,400 Pa·s.

45 En otra forma de realización particularmente preferente los pigmentos empleados según la invención presentan una suma de los valores  $a^*$  en el color de un solo pigmento y en el blanqueamiento en la prueba de barniz de 58,0 a 61,0 unidades CIELAB, preferentemente de 58,0 a 60,0 unidades CIELAB, de manera más preferente de 58,5 a 61,0 unidades CIELAB, de manera más preferente de 58,5 a 60,0 unidades CIELAB, de manera particularmente preferente de 59,0 a 61,0 unidades CIELAB, de manera también particularmente preferente de 59,0 a 60,0 unidades CIELAB, de manera particularmente preferente de más de 59,0 unidades CIELAB y en la prueba de viscosidad viscosidades a velocidades de cizallamiento de 500/s, 1000/s, 1500/s y 2000/s de 0,300 a 0,400 Pa·s.

50 Los pigmentos de hematita empleados según la invención presentan además de ello en una forma de realización particular en forma de pastas de pigmento un comportamiento de flujo newtoniano. Debido a ello se facilita la posibilidad de procesamiento de los pigmentos en la producción de pastas y barnices. Además de ello, los pigmentos de hematita empleados según la invención pueden producirse con un procedimiento más sencillo que por ejemplo los pigmentos Copperas.

Las preparaciones de pigmento acuosas según la invención pueden producirse debido a que se mezclan al menos

60 A) un pigmento de hematita como se ha definido arriba,

B) un dióxido de titanio y

agua y aditivos adicionales.

65 El agua usada para la producción de las preparaciones de pigmento acuosas según la invención se usa de manera

preferente en forma de agua destilada o desalinizada. También puede usarse agua potable (agua de grifo) y/o agua de origen natural.

5 El agua está contenida en la preparación de pigmento acuosa según la invención de manera preferente en de 10 a 65 % en peso.

10 Las preparaciones de pigmento acuosas según la invención presentan de manera preferente una viscosidad de 10 a 10.000 mPas, preferentemente de 50 a 5.000 mPas y de manera particularmente preferente de 300 a 3.000 mPas, medido con un viscosímetro de cono y placa con una velocidad de cizallamiento de  $1/60 \text{ seg}^{-1}$ , por ejemplo, un viscosímetro 550 de la empresa Thermo Haake.

15 Es también objetivo de la presente invención un procedimiento para la producción de las preparaciones de pigmento según la invención, en el cual se dispersa el componente (A) en forma de polvo o granulado en presencia de agua, así como de los restantes componentes, de manera conocida en sí, a continuación, se añade eventualmente agua adicional y a continuación se lleva la dispersión de pigmento acuosa obtenida con agua a la concentración deseada. Para la dispersión pueden usarse dispositivos de agitación, dispositivos de disolución (agitadores de dientes de sierra), molinos de rotor-estátor, molinos de esferas, molinos de esferas con dispositivo agitador, como molinos de arena y de perlas, mezcladores rápidos, dispositivos de amasado, molinos de cilindros o molinos de perlas de alto rendimiento. La dispersión fina o la molienda de los pigmentos se produce hasta la finura de molido deseada y puede llevarse a cabo a temperaturas en el intervalo de 0 a 100 °C, de manera conveniente a una temperatura de 20 20 entre 10 y 70 °C, preferentemente a de 20 a 60 °C. A continuación de la dispersión fina puede continuar diluyéndose la preparación de pigmento con agua, preferentemente agua desionizada o destilada.

25 De manera sorprendente se obtienen tras la molienda pigmentos rojos de óxido de hierro, los cuales se diferencian en una alta pureza de color con una estabilidad a la molienda alta simultánea de los pigmentos rojos de óxido de hierro convencionales conocidos.

#### **Ejemplos y métodos:**

#### **30 Valoración de hierro (II) y determinación de hierro (III):**

El contenido de nitrato de hierro (II) puede determinarse indirectamente a través de la medición del contenido de hierro (II) a través de una valoración potenciométrica de una solución de muestra acidificada con ácido clorhídrico con sulfato de cerio (III).

35

#### **Medición de pH:**

40 Las mediciones de pH se llevaron a cabo con un dispositivo de mezcla de la empresa Knick, Protos MS3400-160 mediante el uso de Knick, MemoSens, SE533X/2-NMSN. Antes de la medición se llevó a cabo un calibrado con soluciones tampón de pH 4,65 y pH 9,23 (según DIN 19267). La medición de pH se llevó a cabo dentro del recipiente de reacción agitado a 85 °C.

#### **Medición del contenido de cloruro:**

45 La determinación del contenido de cloruro se produce mediante cromatografía de iones.

#### **Calidades de hierro usadas:**

50 Se usaron chapas de estampado de hierro con un grosor de 0,8 mm, con un contenido de manganeso inferior o igual a 2500 ppm de manganeso, inferior o igual a 150 mg de cromo, inferior o igual a 0,07 % de carbono, inferior o igual a 500 ppm de aluminio, inferior o igual a 400 ppm de titanio e inferior o igual a 250 ppm de cobre.

#### **Agua VE (desalinizada por completo):**

55 El agua con bajo contenido en sal (agua VE) empleada presenta una conductividad de 4  $\mu\text{S/cm}$ . Del valor de conductividad puede derivarse la concentración de iones. La medición se llevó a cabo mediante una medición de resistencia electroquímica con un dispositivo de la empresa WTW. De manera alternativa al agua desalinizada por completo puede usarse por ejemplo también agua destilada o agua purificada de una instalación de osmosis inversa, siempre y cuando la conductividad se corresponda con la especificación mencionada arriba.

60

#### **Prueba de color:**

65 Comprobación de los valores de color en color de un solo pigmento y blanqueamiento, así como de la intensidad de color en el blanqueamiento en una resina alquídica larga en aceite tixotrópica (según DIN EN ISO 11664-4:2011-07 y DIN EN ISO 787-25:2007). Para la comprobación de los valores de color de pigmentos de colores inorgánicos se dispersa el pigmento en una pasta de agente aglutinante basada en una resina alquídica larga en aceite que no

seca. La pasta pigmentada se extiende sobre un plato para pastas y a continuación se evalúa en comparación con el pigmento de referencia colorimétricamente.

1. Dispositivos de trabajo

- 5
- Máquina de desprendimiento de color de plato (TFAM, del alemán *tellerfarbenausreibmaschine*), diámetro de placa 240 mm\*
  - Báscula de precisión: sensibilidad 0,001 g (color de un solo pigmento) sensibilidad 0,0001 g (blanqueamiento)
  - Dispositivo de medición de espectro cromático con la geometría de medición d/8°
- 10
- Espátula con hoja de acabado especular elástica (longitud de hoja aproximadamente 100 mm, anchura aproximadamente 20 mm)
  - Plato para pasta y alisador según DIN EN ISO 787-25:2007

2. Medios auxiliares

15 2.1 Color de un solo pigmento

20 La pasta de prueba clara (resina alquídica larga en aceite tixotrópica según DIN EN ISO 787-25:2007) contiene un 95 % en peso de resina alquídica (WorléeKyd P151 de la empresa Worlée-Chemie GmbH, Alemania) y como agente tixotropante un 5 % en peso de Luvotix HAT (Lehmann & Voss & Co. KG, Alemania). En este caso se introduce mediante agitación el Luvotix en la resina alquídica calentada previamente a de 70 a 75 °C y a continuación se agita a 95 °C durante tanto tiempo hasta que se ha diluido la totalidad del agente tixotropante. La pasta enfriada se lamina finalmente en un laminador de tres rodillos de manera que quede libre de burbujas.

25 2.2 Blanqueamiento

- Pasta de prueba blanca (60 % en peso de pasta de prueba clara + 40 % en peso de dióxido de titanio (R-KB-2 de la empresa Sachtleben Pigment GmbH, Alemania)
- 30
- Carburante de ensayo y paño de limpieza para limpiar los dispositivos (válido para 2.1 y 2.2)

3. Realización

35 3.1 Comprobación de los valores de color en el color de un solo pigmento

5,00 g de la pasta de prueba clara se aplican sobre la parte inferior de la máquina de desprendimiento de color de plato (TFAM). 2,6 g del pigmento a probar se mezclan previamente con la "pasta de prueba clara" sobre la placa inferior de la máquina de desprendimiento de color fuera del punto central con la espátula sin presión hasta que queda cubierta por completo. A continuación, se dispersa esta mezcla con 3 x 25 rotaciones. Tras correspondientemente 25 rotaciones se retira el producto de molienda de la placa superior con la espátula y se mezcla de nuevo con el producto de molienda sobre la placa inferior y se distribuye fuera del punto central. La máquina de desprendimiento de color se carga durante la totalidad de la dispersión en el estribo anterior con 2,5 kg de peso adicional. La pasta terminada de preparar se mezcla con la espátula y se lleva hasta la medición a un plato de pastas. Para la medición se retira mediante un alisador de pasta la pasta excedente sobre el plato de pasta con una ligera presión. Tras un tiempo de reposo de 1 minuto se produce directamente la medición de los valores de color.

3.2 Comprobación de los valores de color en el blanqueamiento

50 5,00 g de la "pasta de prueba blanca" se aplican sobre la parte inferior de la máquina de desprendimiento de color (TFAM). 0,400 g del pigmento a probar se incorporan, alcanzándose de esta manera una proporción de masas de pigmento con respecto a dióxido de titanio de 1 : 5.

55 El correspondiente pigmento se mezcla previamente con el agente aglutinante sobre la placa inferior de la máquina de desprendimiento de color fuera del punto central con la espátula sin presión hasta que queda cubierta por completo. A continuación, se dispersa esta mezcla con 5 x 25 rotaciones. Tras correspondientemente 25 rotaciones se retira el producto de molienda de la placa superior con la espátula con el motor en marcha y se mezcla de nuevo con el producto de molienda sobre la placa inferior y se distribuye fuera del punto central. La máquina de desprendimiento de color se carga durante la totalidad de la dispersión en el estribo anterior con 2,5 kg de peso adicional. La pasta terminada de preparar se mezcla con la espátula y se lleva hasta la medición a un plato de pastas.

60 Para la medición se retira mediante un alisador de pasta la pasta excedente sobre el plato de pasta con una ligera presión. Tras un tiempo de reposo de 1 minuto se produce directamente la medición de los valores de color.

65 Pueden usarse otros conjuntos de dispersión, como, por ejemplo, Mikrodismembrator S (empresa Sartorius) o

centrifugadora de dos planetas (Dual Axis Centrifugal o Vortex-Mischer), cuando mediante pruebas de correlación se asegura que con los ajustes y dispositivos usados se produce una dispersión similar.

#### 4. Evaluación

5

La evaluación colorimétrica se rige por las siguientes normas:

DIN EN ISO 11664-4 (2011-07). Determinación colorimétrica de índices de medida de color y de espacios de color en espacio de color CIELAB aproximadamente igual.

10 DIN 5033 parte 7 medición de color, condiciones de medición para colores de cuerpo; tipo de luz C como se define en el punto 2.1.1; geometría de medición  $d/8^\circ$  como se define en el punto 3.2.3

EN ISO 787-25 : 2007 procedimientos de prueba generales para pigmentos y materiales de relleno - parte 25: comparación del color de pigmentos blancos, negros y de color en sistemas de color de un solo pigmento; procedimiento colorimétrico (ISO 787-25:2007).

15

#### **Producción de suspensión de germen de hematita**

##### **Producción de germen**

20 Se dispusieron 37 kg de chapa de hierro con un grosor de aproximadamente 1 mm en un reactor de 1 m<sup>3</sup>, equipado con fondo perforado (ancho de malla aproximadamente 10 mm), anillo de gasificación (en el fondo del reactor), recirculación por bombeo y agitador de paletas inclinadas. El anillo de gasificación y el agitador están colocados por debajo del fondo perforado, la salida de la recirculación por bombeo lateralmente de la carga de hierro, la succión de la recirculación por bombeo en el fondo del reactor. La chapa de hierro se distribuyó de manera uniforme sobre el fondo perforado. A continuación, se dispusieron 423 kg de agua VE y se agitaron con 120 rpm (3,2 m/s, agitador de paletas inclinadas, 50 cm de diámetro, la introducción de potencia fue de 0,6 kW/m<sup>3</sup> de volumen de preparación). El recipiente de hierro estaba completamente cubierto por el agua. La mezcla se calentó a 90 °C y a continuación se añadieron mediante dosificación 97 kg de un ácido nítrico al 25 % en peso durante 60 minutos. La reacción se llevó a cabo hasta alcanzarse un valor de pH de < 2,0. Para ello se requieren 8 horas. La suspensión de germen de hematita obtenida se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se introdujo en un contenedor. La cantidad requerida de concentración de germen de hematita se retiró a continuación tras agitación completa del germen en el contenedor y se usó para una formación Penniman. La concentración de germen de hematita (como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fue de 130 g/l.

##### **Producción de solución de nitrato de hierro (II)**

40 Se dispusieron 62 kg de chapa de hierro con un grosor de aproximadamente 1 mm en un reactor de 1 m<sup>3</sup>, equipado con fondo perforado (ancho de malla aproximadamente 10 mm), anillo de gasificación (en el fondo del reactor), recirculación por bombeo y agitador de paletas inclinadas. El anillo de gasificación y el agitador están colocados por debajo del fondo perforado, la salida de la recirculación por bombeo lateralmente de la carga de hierro, la succión de la recirculación por bombeo en el fondo del reactor. La chapa de hierro se distribuyó de manera uniforme sobre el fondo perforado. A continuación, se dispusieron 423 kg de agua VE y se agitaron con 120 rpm (3,2 m/s, agitador de paletas inclinadas, 50 cm de diámetro, la introducción de potencia fue de 0,6 kW/m<sup>3</sup> de volumen de preparación). Se añadieron mediante dosificación 277 kg de un ácido nítrico al 25 % en peso durante 200 minutos. La reacción se llevó a cabo hasta alcanzarse un valor de pH de 5,0. Para ello se requirieron 15 horas. La solución de nitrato de hierro (II) obtenida se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se introdujo en un contenedor. Tras 24 horas de tiempo de sedimentación se separó la fase superior (fase clara) del sedimento amarillo/marrón y se usó para una formación Penniman. La concentración de nitrato de hierro (II) fue de 120 g/l.

##### **Ejemplo 1**

55 Se dispusieron 55 kg de chapa de hierro con un grosor de aproximadamente 1 mm en un reactor de 1 m<sup>3</sup>, equipado con fondo perforado (ancho de malla aproximadamente 10 mm), anillo de gasificación (en el fondo del reactor), recirculación por bombeo y agitador de paletas inclinadas. El anillo de gasificación y el agitador están colocados por debajo del fondo perforado, la salida de la recirculación por bombeo lateralmente de la carga de hierro, la succión de la recirculación por bombeo en el fondo del reactor. La chapa de hierro se distribuyó de manera uniforme sobre el fondo perforado. A continuación, se añade agua VE y nitrato de hierro (II) en cantidades tales que se alcanzó un volumen de 510 litros y la concentración de nitrato de hierro (II) (calculado como nitrato de hierro anhidro) fue de 62 g/l. La mezcla se mezcló durante la totalidad del tiempo de reacción con un agitador (80 rpm, 2,1 m/s, agitador de paletas inclinadas, 50 cm de diámetro, la introducción de potencia fue de 0,31 kW/m<sup>3</sup> de volumen de preparación). 1 hora tras la adición de solución de nitrato de hierro (II) se añadieron 161 litros de suspensión de germen de hematita con una concentración de 130 g/l (referido a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y la mezcla se calentó a 85 °C. Tras una hora a 85 °C se comenzó con la gasificación con 800 l/h de aire. Adicionalmente se introdujeron en caso de necesidad 2 m<sup>3</sup>/h de nitrógeno a través de un anillo de gasificación para mantener el valor de pH de la reacción en el intervalo de 2,2 – 65 2,4 (conexión de la gasificación de nitrógeno con valores de pH de 2,2 y desconexión en caso de pH de 2,4).

Durante la reacción se extrajo a intervalos de 4 horas respectivamente 1 litro de muestra de suspensión, que se filtraron mediante un embudo de filtro y se lavaron con agua VE. El proceso de lavado se llevó a cabo durante tanto tiempo hasta que el producto filtrado presentó una conductividad de < 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . La torta de filtro se secó a continuación a 80 °C hasta una humedad residual inferior al 5 % en peso y el color se determinó en el sistema de barniz (para una descripción exacta de la prueba de color véase métodos). Tras alcanzarse el espacio de color deseado se mezcló la mezcla de reacción con sulfato de hierro (II) (29 litros con 206 g/l de  $\text{FeSO}_4$ ) y a continuación se filtró a través de una prensa de filtro y se lavó el pigmento de hematita obtenido con agua VE hasta una conductividad del producto filtrado de < 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . El pigmento de hematita se seca posteriormente a 80 °C hasta una humedad residual inferior al 5 % en peso. A continuación, se tritura la torta de filtro secada mecánicamente con un triturador. El pigmento de hematita se obtuvo de esta manera en forma de polvo en una cantidad de 81,0 kg. El tiempo de reacción fue en total de 185 h. La prueba de color se llevó a cabo conforme a la descripción de método descrita anteriormente. El contenido de cloruro en el pigmento seco se determinó en 0,006 % en peso. Las viscosidades en la prueba de viscosidad en pasta fueron: 0,358 Pa·s (a 500/s), 0,341 Pa·s (a 1000/s), 0,337 Pa·s (a 1500/s) y 0,344 Pa·s (a 2000/s).

### Ejemplo 2 (ejemplo de comparación)

Se dispusieron 55 kg de chapa de hierro con un grosor de aproximadamente 1 mm en un reactor de 1 m<sup>3</sup>, equipado con fondo perforado (ancho de malla aproximadamente 10 mm), anillo de gasificación (en el fondo del reactor), recirculación por bombeo y agitador de paletas inclinadas. El anillo de gasificación y el agitador están colocados por debajo del fondo perforado, la salida de la recirculación por bombeo lateralmente de la carga de hierro, la succión de la recirculación por bombeo en el fondo del reactor. La chapa de hierro se distribuye de manera uniforme sobre el fondo perforado. A continuación, se añade agua VE y nitrato de hierro (II) en cantidades tales que se alcanzó un volumen de 510 litros y la concentración de nitrato de hierro (II) (calculado como nitrato de hierro anhidro) fue de 62 g/l. La mezcla se mezcló durante la totalidad del tiempo de reacción con un agitador (80 rpm, 2,1 m/s, agitador de paletas inclinadas, 50 cm de diámetro, la introducción de potencia fue de 0,31 kW/m<sup>3</sup> de volumen de preparación). 1 hora tras la adición de solución de nitrato de hierro (II) se añadieron 161 litros de suspensión de germen de hematita con una concentración de 130 g/l (referido a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y la mezcla se calentó a 85 °C. Tras una hora a 85 °C se comenzó con la gasificación con 800 l/h de aire. El valor de pH de la reacción se representa en la Fig. 1. Durante la reacción se extrajo a intervalos de 4 horas respectivamente 1 litro de muestra de suspensión, que se filtraron mediante un embudo de filtro y se lavaron con agua VE. El proceso de lavado se llevó a cabo durante tanto tiempo hasta que el producto filtrado presentó una conductividad de < 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . La torta de filtro se secó a continuación a 80 °C hasta una humedad residual inferior al 5 % en peso y el color se determinó en el sistema de barniz (para una descripción exacta de la prueba de color véase métodos). Tras alcanzarse el espacio de color deseado se mezcló la mezcla de reacción con sulfato de hierro (II) (29 litros con 206 g/l de  $\text{FeSO}_4$ ) y a continuación se filtró a través de una prensa de filtro y se lavó el pigmento de hematita obtenido con agua VE hasta una conductividad del producto filtrado de < 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . El pigmento de hematita se seca posteriormente a 80 °C hasta una humedad residual inferior al 5 % en peso. A continuación, se tritura la torta de filtro secada mecánicamente con un triturador. El pigmento de hematita se obtuvo de esta manera en forma de polvo en una cantidad de 76,0 kg. El tiempo de reacción fue en total de 96 h. En la prueba de barniz se midió un valor a\* en el color de un solo pigmento de 29,5 unidades CIELAB y en el blanqueamiento un valor a\* de 25,1 unidades CIELAB. La suma de los valores a\* es correspondientemente de 54,6 unidades CIELAB. La prueba de barniz se llevó a cabo conforme a la descripción de método descrita anteriormente.

Tabla 2: valores de color de los ejemplos en la prueba de barniz

Ejemplo	a* color de un solo pigmento	b* color de un solo pigmento	C* color de un solo pigmento	a* blanqu.	b* blanqu.	C* blanqu.	Suma a* color de un solo pigmento + a* blanqu.
1	31,0	25,0	39,8	28,7	20,8	35,4	59,7
2 (para comparar)	29,5	22,2	36,9	25,1	15,2	9,3	54,6

Tabla 3: valores de comparación referidos a un estándar de referencia interno de un pigmento del tipo R1599D

Ejemplo	$\Delta a^*$ color de un solo pigmento	$\Delta b^*$ color de un solo pigmento	$\Delta C^*$ color de un solo pigmento	$\Delta a^*$ blanqu.	$\Delta b^*$ blanqu.	$\Delta C^*$ blanqu.	Suma $\Delta a^*$ color de un solo pigmento + $\Delta a^*$ blanqu.
1	0,5	0,2	0,5	1,5	2,0	2,3	2,0
2 (para comparar)	-1,0	-2,6	-2,4	-2,1	-3,6	-3,8	-3,1

En una forma de realización preferente los pigmentos rojos de óxido de hierro empleados según la invención presentan adicionalmente una alta estabilidad de molienda cuando se producen en forma de concentrados de pigmento acuosos con posterior aplicación de barniz con una dispersión de acrilato acuosa.

**Ejemplos:****Descripción del método de medición usado**

5 Las comprobaciones de las estabilidades de molienda se llevaron a cabo a modo de ejemplo en un sistema de tres fases, consistiendo en un concentrado de pigmento que contiene el ejemplo del pigmento 1, en un agente aglutinante de barnizado, así como en un barniz blanco para el blanqueamiento.

10 Para la evaluación colorimétrica se produjeron en primer lugar los concentrados de pigmento con diferente dispersión. Por un lado, mediante un High Speed Dissolvers Dispermat FM 10 SIP de la empresa Firma Getzmann durante 10 minutos, por otro lado con el mezclador de colores RM 500 de la empresa Olbrich know how, D-58675 Hemer con perlas de vidrio con un diámetro de 3 mm durante 30 minutos. Los concentrados de pigmento se barnizaron a continuación en un agente aglutinante de acrilato acuoso. Para favorecer el blanqueamiento se mezclaron a continuación los concentrados de pigmento producidos de esta manera con agente aglutinante de barnizado con un concentrado de blanco y se almacenaron durante 24 horas. Tras ello se aplicó el barniz de blanqueamiento sobre un cartón blanco con un grosor de capa de 200 µm. Tras 24 horas se llevó a cabo la medición de color con un dispositivo de medición de espectro cromático Datacolor SF 600. Los espacios de color se determinaron conforme a DIN EN ISO 11664-4 (2011-07) y DIN 5033 parte 7.

20 La estabilidad de molienda se determina a partir del espacio de color total determinado dEab\* del barniz de blanqueamiento producido tras 10 minutos de dispersión de disolución de alta velocidad en Dispermat FM 10 SIP como referencia y el barniz de blanqueamiento producido tras 30 minutos con el mezclador de colores RM 500 como muestra.

25 **Producción de los concentrados de pigmento**

30 El concentrado de pigmento acuoso que contiene el pigmento del ejemplo 1 se produjo con una concentración de pigmento del 67 %. Para la dispersión se dispuso la preparación de pigmento en un recipiente adecuado en correspondencia con el tamaño de la preparación y se homogeneizó de manera conocida por el experto. Tras la adición del pigmento se ajusta mediante la adición de sosa cáustica, al 10 %, el valor de pH a 8,5 +/- 0,2 de manera conocida por el experto.

35 El concentrado de pigmento usado para la medición tiene la siguiente composición en % en peso:

	Agua destilada	25,4
	Dispex Ultra PX 4575	6,7
	Lucrafoam DNE 01	0,5
	Deuteron VT 819	0,2
40	Preventol D7	0,2
	Pigmento del ejemplo 1	67,0

Los componentes usados en este caso son:

45 Dispex Ultra PX 4575: copolímero de bloque basado en acrilato de la empresa BASF SE Formulation Additives, Alemania

50 Lucrafoam DNE 01: agente antiespumante de aceite mineral de la empresa LEVACO Chemicals GmbH, Alemania

Deuteron VT 819: heteropolisacárido aniónico (goma xantana) de la empresa Deuteron GmbH, Alemania

Preventol D7: formulación con isotiazolinonas, LANXESS Deutschland GmbH

55 **Agente aglutinante de barnizado**

Como agente aglutinante de barnizado se empleó la dispersión de acrilato acuosa de la empresa Alberdingk Boley GmbH, Alemania, Alberdingk® AC 2025.

60 **Producción de la pasta blanca para el blanqueamiento**

65 La pasta blanca de dióxido de titanio para el blanqueamiento se produjo con una concentración de pigmento del 70 %. Para la dispersión se dispuso la preparación de pigmento en un recipiente adecuado en correspondencia con el tamaño de la preparación y se homogeneizó de manera conocida por el experto. Tras la adición de pigmento se ajusta mediante la adición de sosa cáustica, al 10 %, el valor de pH a 8,5 +/- 0,2 de manera conocida por el experto y se dispersa durante 15 minutos en el High Speed Dissolver Dispermat FM 10 SIP de la empresa Getzmann a 3000

rpm.

La pasta blanca usada para la medición tiene la siguiente composición en % en peso:

5	Agua destilada	22,4
	Dispex Ultra PX 4575	5,3
	Lucrafoam DNE 01	0,5
	Deuteron VT 819	0,1
	Preventol D7	0,2
10	Sachtleben R-KB-2	70,0

Los componentes usados en este caso son:

15 Dispex Ultra PX 4575: copolímero de bloque basado en acrilato de la empresa BASF SE Formulation Additives, Alemania

Lucrafoam DNE 01: agente antiespumante de aceite mineral de la empresa LEVACO Chemicals GmbH, Alemania

20 Deuteron VT 819: heteropolisacárido aniónico (goma xantana) de la empresa Deuteron GmbH, Alemania

Preventol D7: formulación con isotiazolinonas, LANXESS Deutschland GmbH

25 Sachtleben R-KB-2: dióxido de titanio micronizado (rutilo) de la empresa Sachtleben Pigment GmbH, Alemania

Los concentrados de pigmento producidos de esta manera, el agente aglutinante de barnizado y la pasta blanca para el blanqueamiento se mezclaron en las siguientes proporciones y se homogeneizaron durante 20 minutos en el dispositivo mezclador de colores FAS 500 de la empresa LAU.

Pigmento del ejemplo 1: Sachtleben R-KB-2 proporción 1:1

30 2,55 g de concentrado de pigmento + 15 g de agente aglutinante de barnizado + 2,44 g de pasta blanca

Pigmento del ejemplo 1: Sachtleben R-KB-2 proporción 1:5

0,86 g de concentrado de pigmento + 15 g de agente aglutinante de barnizado + 4,14 g de pasta blanca

Pigmento del ejemplo 1: Sachtleben R-KB-2 proporción 1:10

35 0,47 g de concentrado de pigmento + 15 g de agente aglutinante de barnizado + 4,53 g de pasta blanca

### Evaluación

La evaluación colorimétrica se rige por las siguientes normas:

40 DIN EN ISO 11664-4 (2011-07). Determinación colorimétrica de índices de medida de color y de espacios de color en espacio de color CIELAB aproximadamente igual.

DIN 5033 parte 7 medición de color, condiciones de medición para colores de cuerpo; tipo de luz C como se define en el punto 2.1.1; geometría de medición d/8° como se define en el punto 3.2.3

45 EN ISO 787-25 : 2007 procedimiento de prueba general para pigmentos y materiales de relleno - parte 25: comparación del color de pigmentos blancos, negros y de color en sistemas de color de un solo pigmento; procedimiento colorimétrico (ISO 787-25:2007).

En la siguiente tabla 2 se representa el espacio de color total dEab\* en la prueba de barniz en el blanqueamiento con diferentes proporciones de pigmento de hematita del ejemplo 1 : dióxido de titanio.

50

Tabla 2: espacios de color totales en la prueba de barniz en el blanqueamiento con diferentes proporciones de dióxido de titanio

	Pigmento de ejemplo 1 : Sachtleben R-KB-2		
	1 : 1	1 : 5	1 : 10
	dEab*		
Pigmento de ejemplo 1	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 0,6
Pigmento Laux	≤ 0,5	≤ 0,7	≤ 1,7

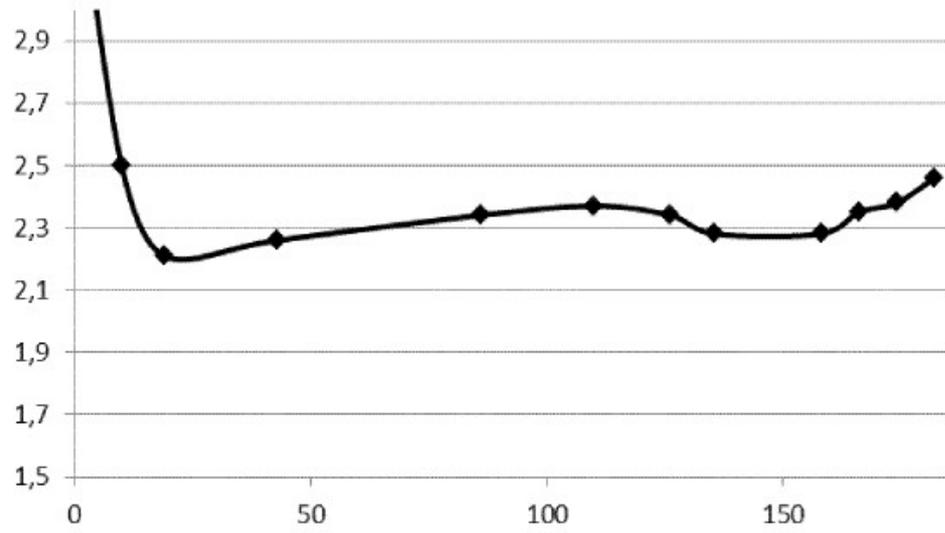
55 En esta forma de realización los pigmentos rojos de óxido de hierro empleados según la invención presentan un espacio de color total dEab\* en proporción de pigmento del ejemplo 1 con respecto a Sachtleben R-KB-2 de 1:1 de ≤ 0,3, en proporción 1:5 de dEab\* ≤ 0,6 y en proporción 1:10 de dEab\* ≤ 0,6.

Es preferente un espacio de color total dEab\* para una proporción de 1:1 de pigmento TiO2 de menos de 0,4.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de un pigmento de hematita cuya suma de los valores a\* en el tono puro y en el blanqueamiento en la prueba de barniz es de 58,0 a 61,0 unidades CIELAB, preferentemente de 58,0 a 60,0 unidades CIELAB, de manera preferente también de 58,5 a 61,0 unidades CIELAB, de manera preferente también de 58,5 a 60,0 unidades CIELAB, de manera particularmente preferente de 59,0 a 61,0 unidades CIELAB, de manera más preferente aún de 59,0 a 60,0 para la producción de una preparación acuosa con contenido de dióxido de titanio, comprendiendo
- 10 del 50 al 60 % del pigmento de hematita y dióxido de titanio,  
del 8 al 25 % de agente aglutinante,  
del 0,2 al 1 % de agente de dispersión,  
del 0,5 al 1 % de agentes auxiliares y
- 15 el resto agua.
2. Uso según la reivindicación 1, comprendiendo el pigmento de hematita la modificación  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .
3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2, presentando el pigmento de hematita un tamaño de partícula de 0,1 a 0,3  $\mu\text{m}$ .
- 20 4. Uso según la reivindicación 3, presentando al menos un 80 % en peso del pigmento de hematita un tamaño de partícula de 0,1 a 0,3  $\mu\text{m}$ .
- 25 5. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el pigmento de hematita presenta en la prueba de viscosidad en pasta un comportamiento de flujo newtoniano, desviándose la viscosidad en cada valor de medición con respecto a velocidades de cizallamiento de 500/s, 1000/s, 1500/s y 2000/s a razón de un 10 % o menos, preferentemente a razón de un 5 % o menos, del valor medio aritmético de los valores de medición de las velocidades de cizallamiento de 500/s, 1000/s, 1500/s y 2000/s.
- 30 6. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el pigmento de hematita puede obtenerse mediante la reacción de hierro, suspensión de germen de hematita, que contiene gérmenes de hematita, los cuales presentan un tamaño de partícula de 100 nm o menos y una superficie BET específica de 40 m<sup>2</sup>/g a 150 m<sup>2</sup>/g (medido según DIN 66131), y solución de nitrato de hierro (II), en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °C, **caracterizado por que** la reacción se produce durante la gasificación con un
- 35 gas con contenido de oxígeno en un intervalo de pH de pH 2,2 a pH 4,0, preferentemente de pH 2,2 a pH 3,0, produciéndose una suspensión de pigmento de hematita.
- 40 7. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que**, como dióxido de titanio, se usa el tipo rutilo.
8. Preparación de pigmento, comprendiendo
- 45 del 50 al 60 % del pigmento de hematita definido en la reivindicación 1 y dióxido de titanio,  
del 8 al 25 % de agente aglutinante,  
del 0,2 al 1 % de agente de dispersión,  
del 0,5 al 1 % de agentes auxiliares y
- el resto agua.

**Fig. 1**



**Fig. 2**

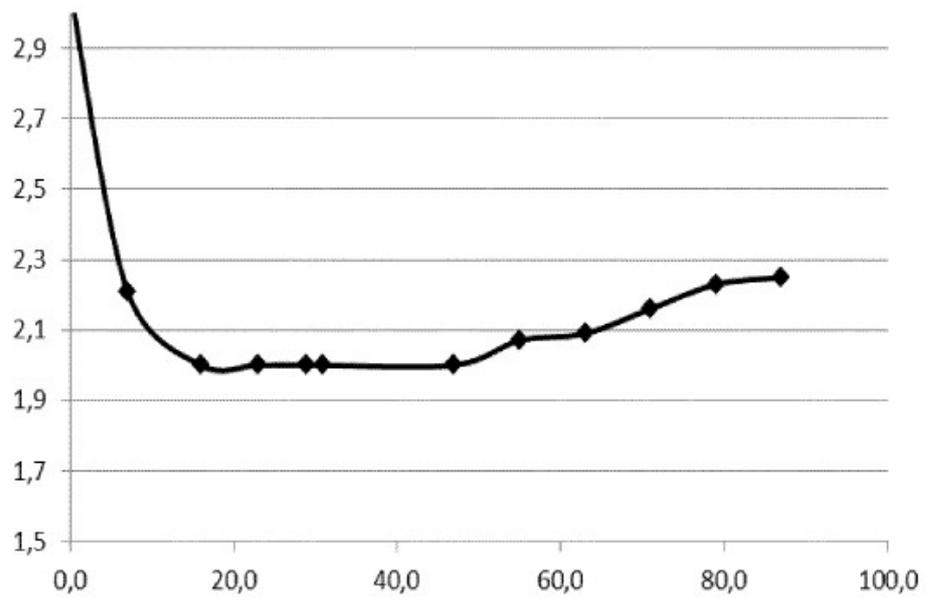
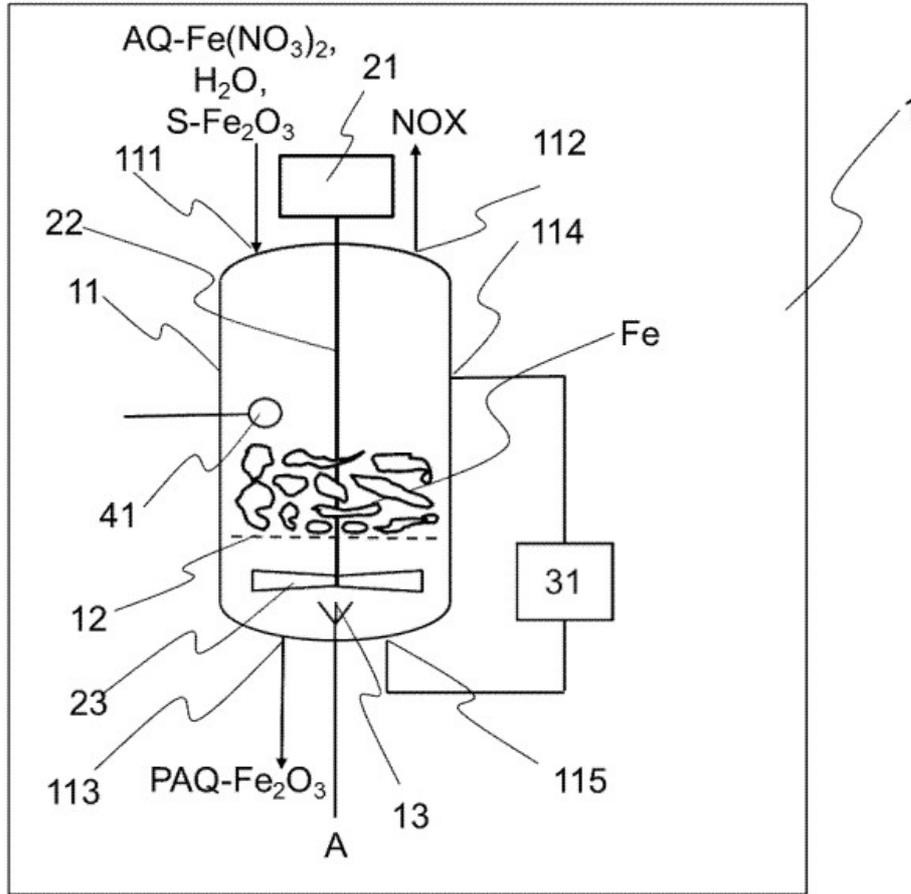


Fig. 3



**Fig. 4**

