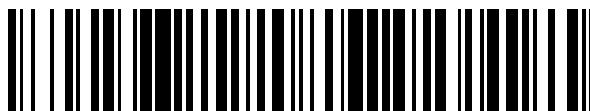


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 045**

51 Int. Cl.:

C01G 49/06 (2006.01)
C09C 1/24 (2006.01)
C09D 7/00 (2008.01)
C08K 3/00 (2008.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C09D 1/00 (2006.01)
C09D 7/61 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.09.2015** **PCT/EP2015/070745**
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2016** **WO16038152**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2015** **E 15763878 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019** **EP 3191409**

54 Título: **Pigmentos rojos de óxido de hierro con valores cromáticos mejorados**

30 Prioridad:

11.09.2014 EP 14184507

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
27.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CZAPLIK, WALDEMAR;
KISCHKEWITZ, JÜRGEN y
SPIEGELHAUER, STEPHAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 718 045 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Pigmentos rojos de óxido de hierro con valores cromáticos mejorados

5 La presente invención se refiere a pigmentos rojos de óxido de hierro con valores cromáticos mejorados, a un procedimiento para la preparación de estos pigmentos rojos de óxido de hierro mejorados de acuerdo con el procedimiento de rojo de Penniman con nitrato (también denominado procedimiento de nitrato o procedimiento de rojo directo) así como a un dispositivo para su preparación.

10 Los óxidos de hierro tienen aplicación en muchos campos técnicos. Así, se emplean, por ejemplo, como pigmentos de color en cerámicas, materiales de construcción, plásticos, pinturas, barnices y papel, sirven como sustrato para distintos catalizadores o materiales de soporte, pueden adsorber o absorber sustancias nocivas. Los óxidos de hierro magnéticos tienen aplicación en medios de almacenamiento magnéticos, tóneres, ferrofluidos o en aplicaciones médicas, tales como por ejemplo como agente de contraste para la tomografía de resonancia magnética.

15 Los óxidos de hierro pueden obtenerse mediante reacciones de precipitación, hidrólisis y de descomposición de sales de hierro (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim 2006, capítulo 3.1.1. Iron Oxide Pigments, páginas 61-67). Los procedimientos de rojo de Laux, Copperas, precipitación, calcinación y Penniman tienen, con mucho, la mayor importancia industrial.

20 La preparación acuosa de hematita finamente dividida, que corresponde a la modificación $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, es sin embargo claramente más costosa. Mediante el uso de una etapa de maduración, puede prepararse hematita, con la adición de un óxido de hierro finamente dividido a la modificación maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, o lepidocrocita, $\gamma\text{-FeOOH}$, como germen también mediante una precipitación acuosa directa [documentos US 5.421.878; EP0645437A; WO 2009/100767].

25 Un método adicional para la preparación de pigmentos rojos de óxido de hierro es el denominado procedimiento de rojo Penniman, 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). A este respecto, se preparan pigmentos de óxido de hierro de tal manera que se disuelve y se oxida metal hierro con la adición de una sal de hierro y de un germen de óxido de hierro. Así, en SHEN, Qing; SUN, Fengzhi; Wujiyan Gongye 1997, (6), 5 - 6 (CH), Wujiyan Gongye Bianjib, (CA 128:218378n) se ha conocido un procedimiento en el que actúa ácido nítrico diluido a alta temperatura sobre hierro. En este caso se genera una suspensión de germen de hematita. Esta se construye de manera en sí conocida para dar una suspensión de pigmento rojo, el pigmento se aísla de esta suspensión de manera en sí conocida, si se desea. Los pigmentos rojos preparados mediante este procedimiento presentan sin embargo una saturación de color relativamente baja, que es similar a la saturación de color de una norma 130 comercial, y se emplean por lo tanto particularmente en la industria de los materiales industriales. La norma 130 corresponde a la norma de referencia común para mediciones de color de pigmentos de óxido de hierro Bayferrox® 130 (producto de LANXESS Deutschland GmbH, Alemania).

30 El documento EP 1106577A divulga una variante del procedimiento de rojo de Penniman que comprende la acción de ácido nítrico diluido sobre hierro a temperatura elevada para generar gérmenes, es decir óxidos de hierro finamente divididos con un tamaño de partícula inferior o igual a 100 nm. La reacción de hierro con ácido nítrico es una reacción compleja y puede llevar, en función de las condiciones de ensayo, o bien a una pasivación del hierro y con ello a una parada de la reacción, o bien a una disolución del hierro con la formación de nitrato de hierro disuelto. Ambas rutas de reacción no son deseables, y la preparación de hematita finamente dividida se logra por lo tanto solamente en condiciones de ensayo restringidas. El documento EP 1106577A describe condiciones de este tipo para la preparación de hematita finamente dividida. A este respecto, se hace reaccionar el hierro con ácido nítrico diluido a temperaturas entre 90 y 99 °C.

35 En el documento EP1293480 se describe un procedimiento para la preparación de partículas de hematita granular, en el que un gas que contiene oxígeno se conduce en presencia de hierro y gérmenes de hematita a través de una solución acuosa de nitrato de hierro. Los pigmentos de hematita obtenidos presentan un contenido en agua no superior al 0,5 % en peso.

40 En el documento DE 19746262 se describe la preparación de pigmentos de óxido de hierro así como su calcinación, para dar pigmentos con un contenido en agua extremadamente bajo.

45 En el documento EP1605023 se describen pigmentos rojos de óxido de hierro recubiertos y en el documento US3946103 se describen pigmentos rojos de óxido de hierro precipitados.

50 En el documento WO2016/034694 publicado posteriormente se describen pigmentos que en la suma de a^* tono puro y a^* aclaramiento en los ejemplos 7 y 11 se encuentran claramente por debajo de 58 unidades CIELAB.

55 El documento WO 2013/045608 describe un procedimiento para la preparación de pigmentos rojos de óxido de

hierro, en el que se mejoró la etapa de reacción de la preparación de los gérmenes, es decir de hematita finamente dividida con un tamaño de partícula inferior o igual a 100 nm.

En el procedimiento de nitrato de acuerdo con el estado de la técnica habitualmente se dispone previamente 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 después de que se haya elevado la temperatura de la mezcla de reacción, normalmente hasta de 70 a 99°C, y después de que haya comenzado la gasificación con un gas que contiene oxígeno.

Para la medición de la intensidad de color de pigmentos rojos de óxido de hierro existen desde hace mucho tiempo métodos de prueba establecidos, en los que se mide el colorido de medios teñidos con el pigmento rojo de óxido de hierro tales como probetas de hormigón o sistema de barniz. Como parámetros estándar para la medición del colorido de pigmentos rojos de óxido de hierro en el sistema de barniz se han establecido los parámetros del denominado espacio de color CIELAB. Los fundamentos de ello están establecidos en la norma DIN EN ISO 11664-4 "Farbmetrik - parte 4: CIE 1976 L*a*b* Farbenraum" (Beuth-Verlag, edición 2011-07). Cada color perceptible en este espacio de color tridimensional está definido por el tono de color con las coordenadas L* (claridad), a* (valor rojo-verde) y b* (valor amarillo-azul). En la aplicación de la teoría de colores complementarios, se enfrentan en este caso verde y rojo en el eje de a* y los colores amarillo-azul en el eje de b*. Cuanto más positivo es un valor a*, más intensamente marcado está el color rojo. El color verde está por el contrario más intensamente marcado cuanto más negativo es el valor a*. En el eje de b* situado en perpendicular al eje de a* esto se comporta de manera análoga a los colores complementarios amarillo-azul. Cuanto más positivo es un valor b*, más intensamente marcado está el color amarillo. El color azul está por el contrario más intensamente marcado cuanto más negativo es el valor b*. El eje de L* se encuentra en perpendicular al plano que se forma por las coordenadas a* y b* y representa la claridad. El eje de L* se denomina también eje de gris neutro. Este abarca los puntos finales negro (L=0) y blanco (L=100). Además de estos parámetros se indica también con frecuencia la saturación de color C* (también croma, cromaticidad o abigarramiento). 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 adimensionales, habitualmente se usa en este contexto la dimensión unidades CIELAB.

En la medición de color de pigmentos rojos de óxido de hierro ha resultado especialmente significativa la medición en una denominada prueba en una resina alquídica de aceite de cadena larga tixotropada (según la norma DIN EN ISO 11664-4:2011-07 y la norma DIN EN ISO 787-25:2007, usándose desviándose de esto una resina alquídica de aceite de cadena larga con un contenido de aceite del 64 % en peso en lugar del 63 % en peso y otro agente tixotropización. Los detalles están indicados en la sección de Ejemplos y Métodos). Esta prueba se denomina de acuerdo con la invención como pruebas de barniz. La resina alquídica tiene la ventaja de que no se seca. De este modo son posibles mediciones más rápidas, que cuando la pasta tiene que secarse antes de la medición. Otras particularidades con respecto a este método de prueba están indicadas en la sección Ejemplos y Métodos. Esta prueba se emplea también para la especificación de pigmentos rojos preparados industrialmente, por ejemplo de los de LANXESS Deutschland GmbH. En este caso se indican, tal como es habitual en la industria de los pigmentos, además de los valores absolutos a*, b* y L* también valores diferenciales Δa^* , Δb^* y ΔL^* . Estos valores diferenciales se determinan mediante comparación de los valores de la muestra que va a medirse con un patrón de referencia y representan la diferencia de valor (muestra) menos valor (referencia). Los patrones de referencia en sí se comparan de nuevo entre sí y llevan números de lote inequívocos, de modo que además de la comparación de los valores absolutos a*, b* y L* también es posible siempre una comparación directa entre muestras y patrones de referencia de diferentes generaciones, incluso cuando la muestra de referencia original ya no se encuentra disponible. Un parámetro adicional para la medición por comparación es la diferencia de color ΔE^* . Esta se determina a partir de los valores diferenciales Δa^* , Δb^* y ΔL^* y representa la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de Δa^* , Δb^* y ΔL^* .

Para llevar a cabo las pruebas de barniz hay dos variantes, en concreto la medición en el tono puro y en el aclaramiento. En la medición del tono puro se dispersa el pigmento en una pasta clara en las condiciones estándar definidas en la norma. Los valores de color de la pasta de color pigmentada se determinan entonces. En la medición en aclaramiento se añade a la pasta dióxido de titanio en la modificación rutilo, de modo que se consigue una relación de pigmento con respecto a dióxido de titanio de 1:5. Mediante el aclaramiento puede valorarse la valoración de la intensidad de color y la pureza de color de un pigmento aún con la presencia de un pigmento blanco que aclara el color.

Para la industria de las barnices pueden prepararse pigmentos rojos de óxido de hierro de color especialmente puro con un valor a* en el tono puro de 29 a 30,5 unidades CIELAB, a través del procedimiento de rojo de Copperas, precipitación y Penniman. Estos se caracterizan en el tono puro en una de las pruebas de barniz por el matiz rojo y amarillo particular y la saturación de color C* asciende hasta 40,0 unidades CIELAB. En el aclaramiento, es decir, en la mezcla descrita anteriormente con dióxido de titanio, muestran sin embargo una clara disminución en el matiz rojo, es decir, valores a* más bajos. Desde el punto de vista de la técnica de aplicación, sería sin embargo especialmente ventajoso tener a disposición pigmentos rojos de óxido de hierro que presenten un matiz rojo muy alto tanto en el tono puro como en el aclaramiento como mezcla con dióxido de titanio. Como parámetro especialmente adecuado para describir el comportamiento del matiz rojo en el tono puro y aclaramiento, se define por lo tanto la suma de los valores a* de tono puro y aclaramiento. Si se comparan distintos productos comercialmente disponibles con respecto

a este parámetro, se muestra que la suma de a* (tono puro) y a* (aclaramiento) se encuentra claramente por debajo de 58,0 unidades CIELAB.

5 En la siguiente Tabla 1 se exponen los valores de color en las pruebas de barniz en el tono puro y en el aclaramiento de distintos pigmentos comercialmente disponibles.

Tabla 1: Valores de color de pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con el estado de la técnica

Óxido de hierro	a* tono puro	b* tono puro	C* tono puro	a* aclaramiento	b* aclaramiento	C* aclaramiento	Suma de a* tono puro + a* aclaramiento)
R1599D ¹⁾	30,5	24,8	39,3	27,2	18,8	33,1	57,7
R1299D ¹⁾	30,3	24,9	39,2	27,4	20,1	34,0	57,7
SILO208 ²⁾	29,7	23,8	38,0	26,1	17,4	31,4	55,8
Bayferrox® 105 ³⁾	29,5	24,5	38,4	25,9	18,1	31,6	55,4
Bayferrox®110 ³⁾	28,4	23,0	36,6	25,6	17,8	31,2	54,0
Penniman Red 808 ⁴⁾	29,3	25,2	38,7	28,2	24,7	37,5	57,5
Penniman Red NS110 ⁴⁾	29,7	24,5	38,5	27,2	21,2	34,4	56,9
Pigmento análogo a los Ejemplos 3 y 4 del documento DE4235947A ⁵⁾	30,0	25,2	39,2	27,1	20,2	33,8	57,1
Pigmento análogo a los Ejemplos 3 y 4 ⁵⁾ DE4235947A 5)	28,8	26,4	39,1	27,8	25,7	37,9	56,6
¹⁾ Pigmento Copperas ® de Rockwood Pigments NA, Inc., preparado según el proceso Copperas® ²⁾ Pigmento Ferroxide™ de Rockwood Pigments NA, Inc., preparado según el proceso de precipitación ³⁾ Pigmentos de LANXESS Deutschland GmbH, preparados según el proceso Laux a través de una etapa de calcinación. ⁴⁾ Pigmentos de Yixing Yuxing Industry and Trading Company, preparados según el procedimiento de rojo de Penniman (), ⁵⁾ Pigmentos preparados 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 las pruebas de barniz en el tono puro y en el aclaramiento.							

10 Un requisito adicional para los pigmentos rojos de óxido de hierro es un valor lo más bajo posible de cloruro soluble. Para una aplicación de pigmentos rojos de óxido de hierro en el hormigón armado (categoría 2, EN12878) es deseable un contenido de cloruro lo más bajo posible debido a la corrosión provocada por el cloruro. En la norma europea DIN EN12878 se prescribe una concentración de cloruro máxima del 0,1 % en peso en el pigmento. La determinación del contenido de cloruro tiene lugar mediante cromatografía iónica.

15 La presente invención se basaba por lo tanto en el objetivo de proporcionar pigmentos rojos de óxido de hierro, de los que, en la tinción de medios tales como hormigón, plásticos, pinturas y barnices, se necesitan menores cantidades que de pigmentos del estado de la técnica, para alcanzar el mismo tono rojo, o con los que se consigue un tono de color más intenso cuando durante la tinción se usa una cantidad igual de los mismos que de un pigmento de acuerdo con el estado de la técnica, estando presente esta propiedad tanto en el caso de una coloración más intensa del medio como en el caso de una coloración más débil mediante dilución con pigmentos más claros tales como pigmentos blancos. Además, el objetivo se basaba en proporcionar un procedimiento sencillo para la preparación de pigmentos de este tipo.

25 El objeto de la invención es la provisión de pigmentos rojos de óxido de hierro, cuya suma de valores a* en el tono puro y en el aclaramiento en las pruebas de barniz (para una descripción precisa de las pruebas de barniz véase Ejemplos y Métodos) asciende al menos a 58,0 unidades CIELAB, preferentemente más de 58,5 unidades CIELAB, de manera especialmente preferente más de 59,0 unidades CIELAB, presentando el pigmento de hematita un contenido de agua del 1,0 % en peso o más, un procedimiento para su preparación, así como su uso para las tinciones de hormigón, plásticos, pinturas y barnices.

30 Una forma de realización adicional abarca pigmentos rojos de óxido de hierro, cuya suma de valores a* en el tono

puro y en el aclaramiento en las pruebas de barniz asciende a de 58,0 a 61,0 unidades CIELAB, preferentemente de 58,0 a 60,0 unidades CIELAB, además preferentemente de 58,5 a 61,0 unidades CIELAB, además preferentemente de 58,5 a 60,0 unidades CIELAB, de manera especialmente preferente de 59,0 a 61,0 unidades CIELAB, además de manera especialmente preferente de 59,0 a 60,0 unidades CIELAB, presentando el pigmento de hematita un contenido de agua del 1,0 % en peso o más,

Una forma de realización adicional abarca los pigmentos de acuerdo con la invención, cuya suma de valores a^* en el tono puro y en el aclaramiento en las pruebas de barniz asciende a de 58,0 a 61,0 unidades CIELAB, preferentemente de 58,0 a 60,0 unidades CIELAB, además preferentemente de 58,5 a 61,0 unidades CIELAB, además preferentemente de 58,5 a 60,0 unidades CIELAB, de manera especialmente preferente de 59,0 a 61,0 unidades CIELAB, además de manera especialmente preferente de 59,0 a 60,0 unidades CIELAB, presentando el pigmento de hematita un contenido de agua del 1,0 % en peso o más, así como un recubrimiento orgánico, preferentemente con aceites, ceras, ácidos grasos o sales de ácido graso, y/o un recubrimiento inorgánico, preferentemente con sales inorgánicas tales como carbonatos, óxidos o hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos o de Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn y/o Ca o no en cada caso.

Los pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la invención presentan en una forma de realización preferida la modificación $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En una forma de realización preferida adicional, los pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la invención presentan un tamaño de partícula de 0,1 a 0,3 μm , de manera especialmente preferente, al menos el 80 % en peso de los pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la invención presentan un tamaño de partícula de 0,1 a 0,3 μm . En una forma de realización preferida adicional, los pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la invención presentan un índice de absorción de 15 a 26, preferentemente de 15 a 24, medido según la norma DIN EN ISO 787-5: 1995. En una forma de realización preferida adicional, los pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la invención presentan un contenido de agua del 1,0 al 5,0 % en peso. El agua se encuentra de manera especialmente preferente como agua de cristalización. En una forma de realización preferida adicional, los pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la invención presentan un contenido de cloruro del 0,001 al 0,1 % en peso de cloruro. Con contenido de cloruro quiere expresarse de acuerdo con la invención el contenido total de cloruro en el sólido.

En una forma de realización especialmente preferida, los pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la invención presentan la modificación hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), y comprenden un tamaño de partícula de 0,1 a 0,3 μm , de manera muy especialmente preferente, al menos el 80 % en peso de los pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la invención presentan un tamaño de partícula de 0,1 a 0,3 μm , y presentan un índice de absorción de 17 a 26, preferentemente de 19 a 24, medido según la norma DIN EN ISO 787-5: 1995, y presentan un contenido de agua del 1,0 % en peso o más, preferentemente del 1,0 al 5,0 % en peso.

En una forma de realización preferida, los pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la invención presentan adicionalmente un comportamiento de flujo newtoniano cuando se encuentran en forma de pastas, por ejemplo en forma de pastas universales de pigmento.

El comportamiento de flujo newtoniano se define por una determinada dependencia de la viscosidad de la pasta de la velocidad de cizallamiento. La viscosidad está definida como la medida para la densidad de un fluido, por ejemplo una pasta de pigmento, y presenta la unidad Pa·s. Cuanto menor es la viscosidad, más fluido es el fluido. La velocidad de cizallamiento es el término procedente de la reología, es decir, de la enseñanza del comportamiento de deformación y de flujo del material y se define como la medida para la carga mecánica a la que se ha sometido 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 un comportamiento de flujo newtoniano ideal su viscosidad es independiente de la velocidad de cizallamiento a la que se mide la viscosidad. La viscosidad para pastas de pigmento se mide de acuerdo con la invención con un viscosímetro de placa-bola (Rheo3000 de la empresa Brookfield Engineering Laboratories, Inc., EE.UU.) a velocidades de cizallamiento de 500/s a 2000/s. El criterio de un comportamiento de flujo newtoniano se satisface de acuerdo con la invención cuando la viscosidad se desvía en cada valor de medición con respecto a velocidades de cizallamiento de 500/s, 1000/s, 1500/s y 2000/s en un 10 % o menos, preferentemente en 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. Si una medición es a una velocidad de cizallamiento, por ejemplo, cuando la viscosidad es mayor que la viscosidad máxima medible, entonces el criterio de un comportamiento de flujo newtoniano de acuerdo con la invención no se satisface así mismo. La medición de la viscosidad a diferentes velocidades de cizallamiento se lleva a cabo de acuerdo con la invención a 20°C. La pasta de pigmento empleada para la medición de acuerdo con la invención es una pasta universal habitual con la siguiente composición en % en peso:

PEG 200	10,0
Agua	14,7
Byk 044	2,0
Disperbyk 102	2,0
Bentone SD 2	1,0
Disperbyk 185	8,8

Pigmento

61,5

Los componentes empleados en este caso son:

- | | | |
|----|---------------|--|
| 5 | PEG 200: | Polietilenglicol 200, Merck KGaA, Alemania |
| | Byk 044: | Antiespumante que contiene silicona para tintas de impresión acuosas y barnices de sobreimpresión, de la empresa BYK Chemie GmbH, Alemania |
| | Disperbyk 102 | aditivo humectante y de dispersión libre de disolvente de la empresa BYK Chemie GmbH, Alemania |
| | Bentone SD 2 | aditivo reológico de la empresa Elementis Specialities, EE.UU. |
| 10 | Disperbyk 185 | aditivo humectante y de dispersión libre de disolvente de la empresa BYK Chemie GmbH, Alemania |

La pasta se prepara mezclándose entre sí todos los componentes durante 30 minutos en un disolvedor a 4500 rpm.

- 15 Esta prueba se denomina de acuerdo con la invención prueba de viscosidad de pasta.

En esta forma de realización, los pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la invención presentan una suma de los valores a^* en el tono puro y en el aclaramiento en las pruebas de barniz de al menos 58,0 unidades CIELAB, preferentemente más de 58,5 unidades CIELAB, de manera especialmente preferente más de 59,0 unidades CIELAB, y en la prueba de viscosidad de pasta presentan 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 en un 10 % o menos, preferentemente en 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.

25 En una forma de realización adicional, los pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la invención presentan una suma de los valores a^* en el tono puro y en el aclaramiento en las pruebas de barniz de 58,0 a 61,0 unidades CIELAB, preferentemente de 58,0 a 60,0 unidades CIELAB, además preferentemente de 58,5 a 61,0 unidades CIELAB, además preferentemente de 58,5 a 60,0 unidades CIELAB, de manera especialmente preferente de 59,0 a 61,0 unidades CIELAB, además de manera especialmente preferente de 59,0 a 60,0, y en la prueba de viscosidad de 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 en un 10 % o menos, preferentemente en 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.

35 En una forma de realización especialmente preferida, los pigmentos de acuerdo con la invención presentan una suma de los valores a^* en el tono puro y en el aclaramiento en las pruebas de barniz de al menos 58,0 unidades CIELAB, preferentemente más de 58,5 unidades CIELAB, de manera especialmente preferente más de 59,0 unidades CIELAB, y en la prueba de viscosidad de pasta presentan viscosidades a velocidades de cizallamiento de 500/s, 1000/s, 1500/s y 2000/s de 0,300 a 0,400 Pa·s.

40 En una forma de realización especialmente preferente adicional, los pigmentos de acuerdo con la invención presentan una suma de los valores a^* en el tono puro y en el aclaramiento en las pruebas de barniz de 58,0 a 61,0 unidades CIELAB, preferentemente de 58,0 a 60,0 unidades CIELAB, además preferentemente de 58,5 a 61,0 unidades CIELAB, además preferentemente de 58,5 a 60,0 unidades CIELAB, de manera especialmente preferente de 59,0 a 61,0 unidades CIELAB, además de manera especialmente preferente de 59,0 a 60,0, de manera especialmente preferente más de 59,0 unidades CIELAB, presentando el pigmento de hematita un contenido de agua del 1,0 % en peso o más y en la prueba de viscosidad de pasta presentan viscosidades a velocidades de cizallamiento de 500/s, 1000/s, 1500/s y 2000/s de 0,300 a 0,400 Pa·s.

50 La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de los pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la invención. Los pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la invención se preparan preferentemente mediante reacción de hierro con una suspensión acuosa de germen de hematita y una solución de sal de hierro (II), preferentemente solución de nitrato de hierro (II), en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno, el denominado procedimiento de rojo Penniman. En una forma de realización preferida adicional, los pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la invención se preparan de acuerdo con un procedimiento que excluye una etapa de calcinación a temperaturas superiores a 600°C.

En una forma de realización adicional el procedimiento de acuerdo con la invención comprende al menos la reacción de hierro, suspensión de germen de hematita, que contiene gérmenes de hematita, que presentan un tamaño de partícula de 100 nm o inferior y una superficie BET específica de 40 m²/g a 150 m²/g (medida según la norma 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 durante la gasificación con un gas que contiene oxígeno tiene lugar en un intervalo de pH de pH 2,2 a pH 4,0, preferentemente de pH 2,2 a pH 3,0, generándose una suspensión de pigmento de hematita.

En una forma de realización preferida, la reacción al menos en las primeras 40 horas durante la gasificación con un gas que contiene oxígeno, preferentemente durante más del 80 % de las primeras 40 horas durante la gasificación, tiene lugar en un intervalo de pH de pH 2,2 a pH 4,0, preferentemente de pH 2,2 a pH 3,0.

5 Sorprendentemente la regulación del valor de pH de la suspensión de reacción se logra por que, además del gas que contiene oxígeno se introduce adicionalmente nitrógeno gaseoso en la mezcla de reacción, preferentemente en la fase líquida. Esto puede tener lugar o bien durante todo el tiempo de reacción, por ejemplo con diferentes volúmenes / hora de tiempo de reacción, o bien preferentemente solo cuando el valor de pH de la mezcla de reacción baje por debajo de 2,2. De acuerdo con la invención, el nitrógeno gaseoso contiene del 0 al 10 % en volumen de oxígeno, preferentemente del 0 al 1 % en volumen de oxígeno. De acuerdo con la invención, el gas que contiene oxígeno contiene del 15 al 100 % en volumen de oxígeno. Preferentemente se introduce tanto nitrógeno gaseoso en la mezcla de reacción como para que el contenido de oxígeno, con respecto al volumen total de gas que contiene oxígeno y nitrógeno gaseoso, ascienda a del 0 al 15 % en volumen, preferentemente del 0 al 10 % en volumen. A este respecto, la introducción del nitrógeno gaseoso puede tener lugar de tal manera que la introducción del gas que contiene oxígeno o bien se continúe o bien se interrumpa, pero la suma de los volúmenes de gasificación con gas que contiene oxígeno y nitrógeno gaseoso ascienda al menos a 1 m³ de volumen de gas / m³ 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 tan rápidamente que con ello 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 de nuevo de acuerdo con la invención tras alcanzar el límite de pH superior de más de pH 4,0, preferentemente más de pH 3,0, y solo se comienza de nuevo tras alcanzar el límite de pH inferior menor de pH 2,2. En la Figura 1 está representado un perfil de pH de un procedimiento de acuerdo con la invención. En el eje x está representado el tiempo de reacción y en el eje y está representado el valor de pH de la mezcla de reacción.

25 Una disminución del volumen de gasificación con el gas que contiene oxígeno por debajo de 0,2 volumen de gas / m³ de volumen de preparación / hora sin introducción adicional de nitrógeno gaseoso, lleva por el contrario, solo por poco tiempo a un aumento del valor de pH, pero a continuación, en el plazo de menos de una hora, debido a una pasivación que se produce del hierro contenido en la mezcla de reacción, lleva a una fuerte disminución del valor de pH hasta pH 1,7 o menos. Una pasivación del hierro tiene lugar mediante la formación de depósitos de hidróxido de hierro y óxido de hierro acumulados sobre la superficie de hierro. El hierro se humedece así en su superficie por completo por una capa cerrada de óxido de hierro/hidróxido de hierro. Esto lleva a la finalización prematura indeseada y con ello a una reacción incompleta.

35 El perfil de pH de una reacción típica de acuerdo con el procedimiento de rojo Penniman de acuerdo con el estado de la técnica está representado en la Figura 2.

En el eje x está representado el tiempo de reacción y en el eje y está representado el valor de pH de la mezcla de reacción. Habitualmente, el valor de pH de la mezcla de reacción se encuentra en 2,5 o más y se define por la mezcla de la solución ácida de nitrato de hierro (II) y la suspensión ácida de germen de hematita. Tras el inicio de la gasificación a temperaturas elevadas, normalmente a de 70 a 99°C, disminuye el valor de pH en el plazo de aproximadamente 20 horas hasta por debajo de 2,1 y aumenta entonces en el plazo de 40 horas más de nuevo hasta un valor de pH de 2,1 a 2,3. En reacciones que presentan un perfil de pH de este tipo, se obtienen pigmentos de hematita, que presentan una suma de los valores a* en el tono puro y en el aclaramiento de 57,5 y menos.

45 En una forma de realización, la reacción se lleva a cabo hasta que el pigmento de hematita presenta el tono de color deseado en las pruebas de barniz, es decir los valores a* correspondientes en el tono puro y en el aclaramiento. Habitualmente, los valores a* aumentan durante la reacción en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno a temperaturas de 70 a 99°C. Por lo tanto, durante la reacción se sacan muestras en diferentes tiempos y se examinan en las pruebas de barniz. Habitualmente, un examen en las pruebas de barniz puede llevarse a cabo en el plazo de una hora. En el plazo de este tiempo pueden cambiar de nuevo ligeramente los valores de color de la hematita en la mezcla de reacción. En el caso de una preparación a gran escala del procedimiento de acuerdo con la invención que, según la experiencia, discurre de manera muy reproducible, en cambio, el experto podrá determinar el instante óptimo para interrumpir la reacción.

55 En una forma de realización adicional, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende la separación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita según 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 que contiene oxígeno a temperaturas de 70 a 99°C se denomina también estructura de pigmento.

60 Los pigmentos rojos de óxido de hierro preparados de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan la modificación hematita (α -Fe₂O₃) y se denominan por lo tanto también en relación con esta invención pigmentos de hematita.

65 La estructura de pigmento de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en una forma de realización en un reactor de acuerdo con la Figura 3.

La invención comprende además dispositivos adecuados para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. Estos se explican en detalle a continuación por medio de la Figura 3.

En la Figura 3 se reproduce la representación de un dispositivo de acuerdo con la invención.

En la Figura 3 significan:

A gas que contiene oxígeno

Fe hierro

AQ-Fe(NO₃)₂ solución de nitrato de hierro (II)

S-Fe₂O₃ suspensión de germen de hematita

PAQ-Fe₂O₃ suspensión de pigmento de hematita

H₂O agua

NOX corriente de materia que contiene óxido nítrico (gas de escape procedente de la preparación de la suspensión de pigmento de hematita)

1 reactor para la preparación de suspensión de pigmento de hematita

11 recipiente de reacción

12 recipiente para hierro

13 unidad de gasificación

111 entrada para solución de nitrato de hierro (II), suspensión de germen de hematita

112 salida para NOX

113 salida para suspensión de pigmento de hematita

114 salida para fase líquida

115 entrada para fase líquida

2 dispositivo agitador

21 accionamiento

22 conexión entre accionamiento y órgano agitador

23 órgano agitador

31 bomba

41 electrodo de pH

El reactor 1 comprende normalmente uno o varios recipientes de reacción de materiales que son resistentes contra las sustancias de uso. Simplemente, los recipientes de reacción pueden ser por ejemplo recipientes introducidos en la tierra con ladrillos o azulejos. Los reactores comprenden por ejemplo también recipientes de vidrio, plásticos resistentes a ácido nítrico, tal como por ejemplo politetrafluoroetileno (PTFE), acero, por ejemplo acero esmaltado, acero recubierto con plástico o barniz, acero fino con el número de material 1.44.01. Los recipientes de reacción pueden estar abiertos o cerrados. En formas de realización preferidas de la invención los recipientes de reacción están cerrados. Los recipientes de reacción están diseñados normalmente para temperaturas entre 0 y 150 °C y para presiones de 0,05 MPa a 1,5 MPa.

Una forma de realización preferida de un reactor 1 se reproduce en la Figura 1. El reactor 1 presenta al menos recipiente de reacción 11, recipiente 12 para hierro, unidad de gasificación 13 para el al menos un gas que contiene oxígeno A, entrada 111 para al menos solución de nitrato de hierro (II) y suspensión de germen de hematita, salida 112 para una corriente de material que contiene 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 agitador 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 modo que la fase líquida puede transportarse a través de la misma en el circuito desde el recipiente de reacción **11** y de nuevo hacia el recipiente de reacción **11**.

Una forma de realización preferida adicional de un reactor **1** presenta al menos recipiente de reacción, recipiente **12** para hierro, unidad de gasificación **13** para el al menos un gas que contiene oxígeno **A**, entrada **111** para al menos solución de nitrato de hierro (II) y suspensión de germen de hematita, salida **112** para una corriente de materia que contiene óxido de nitrógeno **NOX**, y salida **113** para la suspensión de pigmento de hematita y opcionalmente un electrodo de pH **41**.

Una forma de realización preferida adicional de un reactor **1** presenta al menos recipiente de reacción **11**, recipiente **12** para hierro, unidad de gasificación **13** para el al menos un gas que contiene oxígeno **A**, entrada **111** para al menos solución de nitrato de hierro (II) y suspensión de germen de hematita, salida **112** para una corriente de material que contiene óxido de nitrógeno **NOX**, salida **113** para la suspensión de pigmento de hematita, un dispositivo agitador **2** que comprende un accionamiento **21**, una conexión entre accionamiento y órgano agitador **22** y un órgano agitador **23** y opcionalmente un electrodo de pH **41**.

Una forma de realización preferida adicional de un reactor **1** presenta al menos recipiente de reacción **11**, recipiente **12** para hierro, unidad de gasificación **13** para el al menos un gas que contiene oxígeno **A**, entrada **111** para al menos solución de nitrato de hierro (II) y suspensión de germen de hematita, salida **112** para una corriente de material que contiene 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 opcionalmente un electrodo de pH **41**.

El procedimiento de acuerdo con la invención se describe de manera más detallada a continuación.

Las Figuras describen:

Figura 1: el perfil de pH de una reacción del procedimiento de acuerdo con la invención. El tiempo (h) está representado en el eje x, el valor de pH de la mezcla de reacción en el eje y.

Figura 2: el perfil de pH de un procedimiento de nitrato de acuerdo con el estado de la técnica. El tiempo (h) está representado en el eje x, el valor de pH de la mezcla de reacción en el eje y.

Figura 3: el reactor **1** para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención.

Figura 4: el dispositivo agitador **2**.

Ha de señalarse en este punto que el contexto de la invención comprende todas las combinaciones aleatorias y posibles de los campos generales, expuestos anteriormente y mencionados a continuación o componentes, intervalos de valores o parámetros de procedimiento mencionados en campos preferidos.

Las suspensiones acuosas de germen de hematita empleadas en el procedimiento de acuerdo con la invención y los gérmenes de hematita contenidos en las mismas se conocen por el 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 que contiene agua comprenden aquellos con un tamaño de partícula de 100 nm o inferior y una superficie BET específica de 40 m²/g a 150 m²/g, (medida según la norma DIN 66131). El criterio del tamaño de partícula entonces como satisfecho, cuando al menos el 90% de los gérmenes de hematita presentan un tamaño de partícula de 100 nm o menos, de manera especialmente preferente de 30 nm a 90 nm. Las suspensiones acuosas de germen de hematita empleadas en el procedimiento de acuerdo con la invención comprenden normalmente gérmenes de hematita con una forma de partícula redonda, ovalada o hexagonal. La hematita finamente dividida presenta normalmente una elevada pureza. Como metales extraños están contenidos en la chatarra de hierro empleada para la preparación 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 precipita con la reacción con ácido nítrico también para dar óxidos u oxihidróxidos y pueden incorporarse en la hematita finamente dividida. Normalmente, los gérmenes de hematita contenidos en la suspensión de germen de hematita que contiene agua presentan 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 prepararse pigmentos de óxido de hierro rojos de color intenso.

Las soluciones de nitrato de hierro (II) empleadas en el procedimiento de acuerdo con la invención se conocen por el estado de la técnica. Para ello se remite a la descripción del estado de la técnica. Normalmente, estas soluciones de nitrato de hierro (II) presentan concentraciones de 50 a 150 g/l de Fe(NO₃)₂ (datos de Fe(NO₃)₂ con respecto a sustancia anhidra). Además de Fe(NO₃)₂, las soluciones de nitrato de hierro (II) pueden contener también cantidades de 0 a 50 g/l de Fe(NO₃)₃. Son ventajosas sin embargo cantidades lo más bajas posibles de Fe(NO₃)₃.

Como hierro se emplea el procedimiento de acuerdo con la invención habitualmente hierro en forma de alambre,

chapas, clavos, granallas o virutas gruesas. A este respecto, las partes individuales son de forma aleatoria 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 según puntos de vista practicables. De este modo, el reactor debe poder llenarse con este material de uso sin dificultades, lo que tiene lugar por regla general mediante un agujero de hombre. 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 para estampar.

El hierro empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención 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. Sin embargo, puede emplearse también sin desventajas hierro con un mayor grado de pureza. Normalmente se emplea hierro en una cantidad entre 20 y 150 g/l con respecto al volumen de la mezcla de reacción al inicio de la reacción de acuerdo con la invención. En una forma de realización preferida adicional se distribuye el hierro, preferentemente en forma de chapas para estampar o alambres, en el recipiente de hierro a través de su superficie con una densidad aparente a granel preferida inferior a 2000 kg/m³, de manera especialmente preferente inferior a 1000 kg/m³. La densidad aparente a granel puede realizarse por ejemplo mediante flexión de chapas de al menos una calidad de hierro y/o mediante disposición dirigida del hierro. Esto lleva a que normalmente atraviesa más del 90 por ciento en volumen del gas que contiene oxígeno inyectado por debajo del recipiente de hierro el recipiente de hierro, sin que el gas que contiene 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. Formas de realización típicas para el recipiente de hierro pueden representar fondos tamizados, fondos perforados o rejillas. En una forma de realización, la relación entre la superficie acumulada de aberturas y la superficie de recipiente total asciende a de 0,1 a 0,9, preferentemente de 0,1 a 0,3. Los agujeros o aberturas necesarias para el intercambio de suspensión se seleccionan normalmente de modo que se evita en su mayor parte la caída del hierro por el recipiente de hierro. El recipiente de hierro, por ejemplo el recipiente 12, puede corresponder por el diámetro al diámetro interior del reactor, por ejemplo el diámetro interno del recipiente de reacción 11, o también puede diseñarse más pequeño. En el último caso se coloca preferentemente lateralmente en el dispositivo de recipiente de hierro una pared que evita una caída del hierro. Esta pared puede ser permeable a la suspensión, por ejemplo realizada como rejilla, o impermeable a la suspensión y por ejemplo la forma puede corresponder a un tubo o paralelepípedo abierto por arriba.

De acuerdo con la invención se dispone previamente la cantidad total de hierro en una cantidad del 100 al 140 % en peso, preferentemente del 100 al 120 % en peso de la cantidad de hierro que se hace reaccionar durante la reacción para llevar a cabo el procedimiento. La cantidad de hierro que se hace reaccionar durante la reacción se determina a través de pesada por diferencia de la cantidad de hierro antes y después de la reacción.

En una variante de acuerdo con el estado de la técnica, se dispone previamente una cierta cantidad de hierro y entonces se añade en porciones hierro adicional durante toda la duración de la reacción, empleándose en total un claro exceso, normalmente del 150 al 200 % en peso de la cantidad de hierro que se hace reaccionar durante la reacción. Con ello, si bien puede aumentarse el valor de pH de la mezcla de reacción, en cambio no puede conseguirse una mejora de las propiedades de color de los pigmentos resultantes.

En una forma de realización preferida, en el procedimiento para la preparación 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 se emplea agua de bajo contenido de sal. Como medida de la carga de sal puede considerarse simplemente la conductividad. El agua de bajo contenido de sal en el sentido de la invención presenta una conductividad de 20 µS/cm o menos, preferentemente de 10 µS/cm o menos, de manera especialmente preferente de 5 µS/cm o menos. Aniones polivalentes tales como por ejemplo fosfato, silicato, sulfato y carbonato, que con frecuencia están contenidos en las aguas de servicio industriales, pueden tener un efecto floculante sobre los pigmentos de óxido de hierro y llevan a que el pigmento de óxido de hierro flocule ya durante la reacción y se deposite como sedimento en el fondo del reactor. Para evitar este efecto, se usa preferentemente agua de bajo contenido de sal, por ejemplo agua desionizada (agua D.I.), agua destilada o agua de ósmosis inversa. Además, de este modo se los valores de color de los pigmentos de hematita. En una forma de realización especialmente preferida, en el procedimiento para la preparación 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 se emplea agua de bajo contenido de sal. De este modo que mejoran de nuevo los valores de color de los pigmentos.

En el procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar la reacción de al menos hierro, suspensión de germen de hematita y solución de nitrato de hierro (II) en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °C.

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

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención la reacción de al menos hierro, suspensión de germen de hematita y solución de nitrato de hierro (II) tiene lugar de tal manera que al menos la fase líquida existente durante la reacción se mezcla o incluso no por medio de mezclado mecánico y/o hidráulico. Dado que la hematita se encuentra suspendida en la fase líquida, opcionalmente tiene lugar el mezclado mecánico y/o hidráulico preferentemente de tal manera que la hematita suspendida en la fase líquida quede distribuida de manera uniforme y no se enriquece en la parte inferior de la fase líquida.

Por mezclado mecánico se entiende el mezclado de la fase líquida por medio de dispositivos adecuados. De acuerdo con la invención, la fase líquida contiene también sólidos suspendidos en la misma, tales como los gérmenes de hematita o el pigmento de hematita así como sólidos adicionales tales como por ejemplo partículas de hierro. En el mezclado mecánico, los dispositivos adecuados comprenden dispositivos agitadores, por ejemplo agitadores axiales, agitadores radiales y agitadores tangenciales. Los dispositivos agitadores, tales como el equipo agitador **2** en Figura 1, presentan al menos un órgano agitador, tal como el órgano agitador **23** en Figura 1, por ejemplo propulsor, hélice o paletas, que generan un flujo de la fase líquida. Los dispositivos agitadores presentan además normalmente un accionamiento, tal como el accionamiento **21** en 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 al eje de agitación, o en dirección axial, es decir en paralelo al eje de agitación, o mezclas de los mismos. Por ejemplo, los agitadores de paletas generan 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 arriba al hierro. De esta manera se garantiza que también se mezcle la fase líquida, que se encuentra en las cavidades de las partes de hierro, con la fase líquida, que se encuentra fuera de las cavidades de las partes de hierro. Preferentemente, el al menos un órgano agitador se encuentra por debajo y/o por encima del hierro. Así mismo se prefieren como agitador agitadores axiales, de manera especialmente preferente agitadores de paletas inclinadas o agitadores de hélice.

En una forma de realización, en el caso de los órganos agitadores de acción radial están presentes adicionalmente distorsionadores de flujo en el lado interior de la pared del recipiente de reacción **1**. De esta manera se evita la co-rotación 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 preferidas ascienden a 0,5-15 m/s, medidas en la circunferencia del círculo, que se forma por el diámetro del órgano agitador. La entrada de alimentación en la fase líquida, que puede derivarse por medio de la absorción de potencia del agitador, asciende de acuerdo con la invención a de 0,1 a 5 kW por m³ de volumen de preparación, preferentemente de 0,4 a 3 kW por m³ de volumen de preparación. La relación de diámetro de órgano agitador con respecto a diámetro interior de reactor asciende preferentemente de 0,1 a 0,9. La entrada de alimentación en la fase líquida se calcula a partir de la absorción de potencia del agitador multiplicado por el grado de acción del agitador en porcentaje. Los grados de acción típicos de agitadores, que se emplean en el procedimiento de acuerdo con la invención, se encuentra entre el 70 y el 90%. En el contexto de la invención se prefieren especialmente velocidades circunferenciales de 1 a 15 m/s y una entrada de alimentación de al menos 0,4 kW/m³ de volumen de preparación.

En una forma de realización adicional tiene lugar un mezclado hidráulico con ayuda de una bomba, por ejemplo la bomba **31**, que saca la fase líquida del reactor en una salida, por ejemplo la salida **114**, y la suministra al reactor de nuevo en otro sitio 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. Un mezclado hidráulico tiene lugar con ayuda de una bomba, por ejemplo la bomba **31**, que saca la fase líquida del reactor en una salida, por ejemplo la salida **114**, y la conduce al reactor de nuevo a 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 contexto de la invención se prefieren cantidades de bombeo de 0,1 a 20 volúmenes de preparación/hora. Por ejemplo, la cantidad de bombeo asciende a 30 m³ de volumen de preparación y un valor de 5 volúmenes de preparación / hora 150 m³ / hora. En una forma de realización adicional se prefieren cantidades de bombeo que generan 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 sentido se miden las velocidades de flujo en la entrada directamente en la transición de la conducción, desde la que fluye la fase líquida bombeada en la mezcla de reacción en el espacio interior del reactor. En una forma de realización adicional, el flujo de la entrada, por ejemplo la entrada **115**, está dirigido al recipiente de hierro, por ejemplo recipiente de hierro **12**, preferentemente dirigido desde por debajo del recipiente de hierro hasta el recipiente de hierro con una distancia inferior a 2 m, preferentemente inferior a 1 m. En forma de realización adicional la entrada, por ejemplo la entrada **115**, está realizada como conducción tubular o como emisor de dos sustancias o como boquilla.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención la reacción de al menos hierro, suspensión de germen de hematita y solución de nitrato de hierro (II) tiene lugar de tal manera que tiene lugar bajo una gasificación con al menos un gas que contiene oxígeno con un volumen de gasificación de 6 m³ de volumen de gas / m³ de volumen de preparación / hora o menos, preferentemente de 0,2 a 6 m³ de volumen de gas / m³ de volumen de preparación / hora, de manera especialmente preferente de 0,2 a 5 m³ de volumen de gas / m³ de volumen de preparación / hora, de manera muy especialmente preferente de 0,2 a 3 m³ de volumen de gas / m³ de

volumen de preparación / hora.

En una forma de realización adicional la gasificación con al menos un gas que contiene oxígeno tiene lugar sin mezclado mecánico y sin mezclado hidráulico. Solamente la gasificación con gas que contiene oxígeno lleva en este caso a un intenso mezclado de la mezcla de reacción, por ejemplo en el caso de volúmenes de gasificación de 7 a 10 m³ por hora y m³ de volumen de preparación, mediante lo cual se genera en la mezcla de reacción una intensa convección y una intensa formación de burbujas, comparable con una intensa ebullición de un líquido, en la superficie de la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción comprende de acuerdo con la invención todas las sustancias de uso y los productos sólidos, líquidos y gaseosos que se generan a partir de las mismas. Durante la reacción se genera también una corriente de materia que contiene óxido de nitrógeno **NOX**. En una forma de realización preferida se extrae la corriente de materia que contiene óxido nítrico **NOX** del reactor, por ejemplo a través de la salida **112** del reactor **1**. El volumen de preparación se define de acuerdo con la invención como el volumen total de los constituyentes líquidos y sólidos de la mezcla de reacción, que se encuentra en un instante respectivo de la reacción en el recipiente de reacción, por ejemplo en el reactor **1**. El volumen de preparación puede determinarse por ejemplo en cualquier instante de la reacción a través de una indicación de nivel del reactor, en el que se lleva a cabo la reacción.

La gasificación con al menos un gas que contiene oxígeno tiene lugar preferentemente de tal manera que el al menos un gas que contiene 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 que contiene oxígeno debe presentar una presión suficiente, para poder actuar contra la presión hidrostática de la columna de líquido de la mezcla de reacción. De acuerdo con la invención se introduce, por ejemplo a través de la unidad de gasificación **13** u otro dispositivo, nitrógeno gaseoso entonces en la mezcla de reacción, cuando el valor de pH de la mezcla de reacción cae por debajo de 2,2. La introducción de nitrógeno gaseoso en la mezcla de reacción se finaliza cuando el valor de pH se encuentra de nuevo en el intervalo de pH 2,2 a pH 4,0, preferentemente de pH 2,2 a pH 3,0. El valor de pH de la mezcla de reacción puede tener lugar tomando regularmente muestras de la mezcla de reacción o a través de una sonda de medición del valor de pH que se encuentra dentro del recipiente de reacción, por ejemplo la sonda de pH **41**. La sonda de pH **41** está colocada de modo que se encuentra totalmente dentro de la mezcla de reacción.

Durante el procedimiento de acuerdo con la invención se forma el pigmento sobre el germen de hematita contenido en la fase líquida, mediante 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 mediante el tamaño de partícula y/o la morfología de partícula que varía en la estructura de pigmento. Mediante la medición de los valores cromáticos del pigmento de hematita contenido en la suspensión de pigmento de hematita se determina el instante en el que se interrumpe el procedimiento de acuerdo con la invención. El procedimiento de acuerdo con la invención se interrumpe cuando el pigmento de hematita en las pruebas de barniz presenta la suma requerida de los valores a* en el tono puro y en el aclaramiento en las pruebas de barniz de al menos 58,0 unidades CIELAB, preferentemente más de 58,9 unidades CIELAB, de manera especialmente preferente más de 59,0 unidades CIELAB. Una descripción detallada de las pruebas de barniz llevadas a cabo se encuentra en el punto Ejemplos y Métodos. Esto tiene lugar finalizando la gasificación, opcionalmente mediante enfriamiento simultáneo de la mezcla de reacción hasta una temperatura inferior a 70 °C. Tiempos de reacción típicos para la reacción de acuerdo con la invención se encuentran en de 10 a 150 horas, en función del tono de color deseado.

En una forma de realización preferida, de acuerdo con la reacción de acuerdo con la invención tiene lugar la separación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita de acuerdo con métodos habituales, preferentemente mediante filtración y/o sedimentación y/o centrifugación. Así mismo preferentemente tiene lugar el lavado de la torta del filtro obtenida después de la separación y posterior secado de la torta del filtro. Así mismo, antes de la separación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita, se llevan a cabo una o varias etapas de tamizado, de manera especialmente 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 metal, de la suspensión de pigmento de hematita, que de lo contrario contaminarían el pigmento de hematita.

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 presión, por ejemplo a través de filtros de presión de membrana.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención 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.

Opcionalmente a continuación tiene lugar al menos un lavado del sedimento así separado o torta del filtro. Opcionalmente, después de la separación y/o del lavado tiene lugar un secado del pigmento de hematita así separado, por ejemplo con secadores filtradores, secadores de cinta continua, secadores amasadores, secadores ultrarrápidos de centrifugación, estufas de secado o secadores por pulverización. Preferentemente el secado tiene lugar con secadores de cinta continua, secadores de platos, secadores amasadores y/o secadores por pulverización.

Sorprendentemente, con el procedimiento de acuerdo con la invención se proporcionan pigmentos rojos de óxido de hierro que presentan una calidad de color no alcanzada hasta el momento además de todas las otras propiedades que son necesarias para una tinción excelente de medios tales como cerámicas, materiales de construcción, plásticos, pinturas, barnices y papel. Los pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la invención presentan además, en una forma de realización particular, en forma de pastas de pigmento, un comportamiento de flujo newtoniano. De esta manera se simplifica la procesabilidad de los pigmentos en la preparación de pastas y barnices. Además, los pigmentos rojos de óxido de hierro de acuerdo con la invención pueden prepararse con un procedimiento más sencillo que los pigmentos Copperas, que son los que más se aproximan a los pigmentos de acuerdo con la invención por la intensidad de color.

La invención se refiere también al uso del pigmento rojo de óxido de hierro de acuerdo con la invención para la tinción de productos de la industria de las pinturas, barnices, recubrimientos, materiales de construcción, plásticos o del papel, de alimentos, barnices de secado al horno o de recubrimiento con bobinas, granulados de arena, ladrillos silicocalcáreos, esmalte, vidriados de cerámica, asfalto o mantillo de corteza, o de productos de la industria farmacéutica, preferentemente de comprimidos, o el uso como agentes adsorbentes, sensor, catalizador, o el uso como componente en baterías o acumuladores, electrodos o el uso como materia prima para la preparación de otros óxidos de hierro o productos químicos de hierro.

La invención se refiere también a un procedimiento para la tinción de productos de la industria de las pinturas, barnices, recubrimientos, materiales de construcción, plásticos o del papel, de alimentos, barnices de secado al horno o de recubrimiento con bobinas, granulados de arena, ladrillos silicocalcáreos, esmalte, vidriados de cerámica, asfalto o mantillo de corteza, o de productos de la industria farmacéutica, preferentemente de comprimidos, con el pigmento rojo de óxido de hierro de acuerdo con la invención, teniendo lugar la tinción de acuerdo con métodos en sí conocidos.

La invención se refiere también a un producto de la industria de las pinturas, barnices, recubrimientos, materiales de construcción, plásticos o del papel, de alimentos, barnices de secado al horno o de recubrimiento con bobinas, granulados de arena, ladrillos silicocalcáreos, esmalte, vidriados de cerámica, asfalto o mantillo de corteza, o de productos de la industria farmacéutica, preferentemente de comprimidos, que contienen el pigmento rojo de óxido de hierro de acuerdo con la invención.

Ejemplos y métodos:

Titulación 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 titulación potenciométrica de una solución de muestra acidificada con ácido clorhídrico con sulfato de cerio (III).

Medición de pH:

Las mediciones de pH se llevaron a cabo con un aparato de medición de la empresa Knick, Protos MS3400-160 con el uso de Knick, MemoSens, SE533X/2-NMSN. Antes de la medición se efectuó una calibración con soluciones tampón de pH 4,65 y pH 9,23 (según la norma DIN 19267). La medición de pH tuvo lugar dentro del recipiente de reacción con agitación a 85 °C.

Medición del contenido de cloruro:

La determinación del contenido de cloruro tiene lugar mediante cromatografía iónica.

Calidades de hierro usadas:

Se usaron chapas para estampar de hierro con un grosor de 0,8 mm, que contenían un contenido de manganeso inferior o igual a 2500 ppm de manganeso, inferior o igual a 150 mg de cromo, inferior o igual al 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 D.I. (agua desionizada):

El agua con bajo contenido de sal usada (agua D.I.) presenta una conductividad de 4 µS/cm. A través del valor de conductividad puede deducirse la concentración de iones. La medición tuvo lugar a través de una medición de

resistencia electroquímica con un aparato de la empresa WTW. Como alternativa al agua desionizada puede usarse por ejemplo también agua destilada o agua purificada procedente de una instalación de osmosis inversa, siempre que la conductividad corresponda a la especificación mencionada anteriormente.

5 Pruebas de color:

El examen de los valores de color en tono puro y aclaramiento así como de la intensidad de color en el aclaramiento en una resina alquídica de aceite de cadena larga tixotropada (siguiendo la norma DIN EN ISO 11664-4:2011-07 y la norma DIN EN ISO 787-25:2007). Para examinar los valores de color de pigmentos de color inorgánicos se dispersa el pigmento en una pasta aglutinante a base de una resina alquídica de aceite de cadena larga no secante. La pasta pigmentada se extiende en un plato para pasta y a continuación se realizó una evaluación colorimétrica en comparación con el pigmento de referencia.

1. Aparatos de trabajo

- Máquina frotadora de color de placa (TFAM), diámetro de placa 240mm*
- balanza de precisión: sensibilidad 0,001 g (tono puro) sensibilidad 0,0001 g (aclaramiento)
- aparato de medición de color espectral con la geometría de medición d/8°
- cuchillo de paleta con hoja elástica, pulida al brillo (longitud de hoja aproximadamente 100 mm, anchura aproximadamente 20 mm)
- plato para pasta y rasqueta siguiendo la norma DIN EN ISO 787-25:2007

2. Medios auxiliares

2.1 Tono puro

La pasta de prueba clara (resina alquídica de aceite de cadena larga tixotropada preparada siguiendo la norma DIN EN ISO 787-25:2007) contiene un 95 % en peso de resina alquídica (WorleeKyd P151 de la empresa Worlee-Chemie GmbH, Alemania) y como agente de tixotropización un 5 % en peso de Luvotix HAT (Lehmann & Voss & Co. KG, Alemania). A este respecto se añade con agitación el Luvotix a la resina alquídica previamente calentada a de 70 a 75 °C y a continuación se agita a 95 °C hasta que se ha disuelto todo el agente de tixotropización. La pasta enfriada se lamina sin vesículas por último sobre un laminador de tres cilindros.

2.2 Aclaramiento

- 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)
- aguarrás y paño de limpieza para limpiar los aparatos (válido para 2.1 y 2.2)

3. Realización

3.1 Ensayo de los valores de color en el tono puro

5,00 g de la pasta de prueba clara se aplican sobre la parte inferior de la máquina frotadora de color de placa (TFAM). 2,6 g del pigmento que va a someterse a prueba se mezcla previamente con la "pasta de prueba clara" sobre la placa inferior de la máquina frotadora de color por fuera del centro con el cuchillo de paleta sin presión hasta que está totalmente humedecida. A continuación se dispersa esta mezcla con 3 x 25 revoluciones. Después de en cada caso 25 revoluciones se saca el material de molienda de la placa superior con el cuchillo de paleta y se mezcla de nuevo con el material de molienda sobre la placa inferior y se distribuye por fuera del dentro. La máquina frotadora de color se carga durante toda la dispersión en el estribo delantero con 2,5 kg de peso adicional. La pasta preparada acabada se mezcla con el cuchillo de paleta y se transfiere para la medición a un plato para pasta. Para la medición se retira por medio de una rasqueta para pasta la pasta en exceso sobre el plato para pasta con ligera presión. Tras un tiempo de reposo de 1 minuto tiene lugar la medición de los valores de color inmediatamente.

3.2 Examen de los valores de color en el aclaramiento

5,00 g de la "pasta de prueba blanca" se aplican sobre la parte inferior de la máquina frotadora de color (TFAM). Se pesan 0,400 g del pigmento que va a someterse a ensayo, con lo que se consigue una relación en masa de pigmento con respecto a dióxido de titanio de 1:5.

El pigmento respectivo se mezcla previamente con el aglutinante sobre la placa inferior de la máquina frotadora de color por fuera del centro con el cuchillo de paleta sin presión hasta que esta se ha humedecido completamente. A continuación se dispersa esta mezcla con 5 x 25 revoluciones. Tras en cada caso 25 revoluciones se retira el material de molienda, con el motor en marcha, de la placa superior con el cuchillo de paleta y se mezcla de nuevo con el material de molienda sobre la placa inferior y se distribuye por fuera del centro. La máquina frotadora de color se carga durante toda la dispersión en el estribo delantero con 2,5 kg de peso adicional. La pasta preparada

acabada se mezcla con el cuchillo de paleta y se transfiere para la medición a un plato para pasta.

Para la medición se retira por medio de una rasqueta para pasta la pasta en exceso sobre el plato para pasta con ligera presión. Tras un tiempo de agitación de 1 minuto tiene lugar la medición de los valores de color inmediatamente.

Otras unidades de dispersión, tales como, por ejemplo Mikrodismembrator S (empresa Sartorius) o centrífuga biplanetaria (Dual Axis Centrifugal o Vortex-Mischer), pueden usarse cuando mediante ensayos de correlación se garantiza que con los ajustes y procedimientos usados tiene lugar una dispersión uniforme.

4. Evaluación

La evaluación colorimétrica depende de las siguientes normas:

DIN EN ISO 11664-4 (2011-07). Determinación colorimétrica de índices colorimétricos y diferencias de color en el espacio de color CIELAB aproximadamente uniforme

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

EN ISO 787-25 : 2007 Procedimiento de ensayo general para pigmentos y materiales de relleno, parte 25: Comparación del color de pigmentos blancos, negros y de color en sistemas de tono puro; Procedimiento colorimétrico (ISO 787-25:2007).

Preparación de la suspensión de germen de hematita

Preparación de germen

Se dispusieron previamente 37 kg de chapa de hierro con un grosor de aproximadamente 1 mm en un reactor de 1 m³, equipado con fondo de tamiz (ancho de malla aproximadamente 10 mm), anillo de gasificación (en el fondo del reactor), bombeo y agitador de paletas inclinadas. El anillo de gasificación y el agitador están colocados por debajo del fondo de tamiz, la salida del bombeo lateralmente en el apilamiento de hierro, la succión del bombeo en el fondo del reactor. La chapa de hierro se distribuyó de manera uniforme sobre el fondo de tamiz. A continuación se dispusieron 423 kg de agua D.I. y se agitó con 120 rpm (3,2 m/s, agitador de paletas inclinadas, 50 cm de diámetro, la entrada de alimentación ascendió a 0,6 kW/m³ de volumen de preparación). El recipiente de hierro estaba totalmente cubierto por el agua. La mezcla se calentó hasta 90 °C y a continuación se dosificaron 97 kg de un ácido nítrico al 25 % en peso en el plazo de 60 minutos. La reacción se llevó a cabo hasta que se alcanzó un valor de pH de <2,0. Para ello se necesitaron 8 horas. La suspensión de germen de hematita obtenida se enfrió a continuación hasta temperatura ambiente y se cargó en un contenedor. La cantidad necesaria de concentración de germen de hematita se sacó a continuación tras la agitación completa del germen en el contenedor y se empleó para una estructura de Penniman. La concentración de germen de hematita (como Fe₂O₃) ascendió a 130 g/l.

Preparación de la solución de nitrato de hierro (II)

62 kg de chapa de hierro con un grosor de aproximadamente 1 mm se dispusieron en un reactor de 1 m³, equipado con fondo de tamiz (ancho de malla aproximadamente 10 mm), anillo de gasificación (en el fondo del reactor), bombeo y agitador de paletas inclinadas. El anillo de gasificación y el agitador están colocados por debajo del fondo de tamiz, la salida del bombeo lateralmente en el apilamiento de hierro, la succión del bombeo en el fondo del reactor. La chapa de hierro se distribuyó de manera uniforme sobre el fondo de tamiz. A continuación se dispusieron 423 kg de agua D.I. y se agitó con 120 rpm (3,2 m/s, agitador de paletas inclinadas, 50 cm de diámetro, la entrada de alimentación ascendió a 0,6 kW/m³ de volumen de preparación). 277 kg de un ácido nítrico al 25 % se dosificaron en el plazo de 200 minutos. La reacción se llevó a cabo hasta que se alcanzó un valor de pH de 5,0. Para ello se necesitaron 15 horas. La solución de nitrato de hierro (II) obtenida se enfrió a continuación hasta temperatura ambiente y se cargó en un contenedor. Tras 24 h de tiempo de sedimentación se separó la fase superior (fase clara) del sedimento amarillo/marrón y se empleó a continuación en una estructura de Penniman. La concentración de nitrato de hierro (II) ascendió a 120 g/l.

Ejemplo 1

Se dispusieron previamente 55 kg de chapa de hierro con un grosor de aproximadamente 1 mm en un reactor de 1 m³, equipado con fondo de tamiz (ancho de malla aproximadamente 10 mm), anillo de gasificación (en el fondo del reactor), bombeo y agitador de paletas inclinadas. El anillo de gasificación y el agitador están colocados por debajo del fondo de tamiz, la salida del bombeo lateralmente en el apilamiento de hierro, la succión del bombeo en el fondo del reactor. La chapa de hierro se distribuyó de manera uniforme sobre el fondo de tamiz. A continuación se añade agua D.I. y nitrato de hierro (II) en las cantidades de modo que se consiguió un volumen de 510 litros y la concentración de nitrato de hierro (II) (calculada como nitrato de hierro anhidro) ascendió a 62 g/l. La mezcla se mezcló durante todo el tiempo de reacción con un agitador (80 rpm, 2,1 m/s, agitador de paletas inclinadas, 50 cm de diámetro, la entrada de alimentación ascendió a 0,31 kW/m³ de volumen de preparación). 1 hora tras la adición de la solución de nitrato de hierro (II) se añadieron 161 litros de suspensión de germen de hematita con una concentración de 130 g/l (con respecto a Fe₂O₃) y se calentó la mezcla hasta 85 °C. Tras 1 hora a 85 °C se comenzó

la gasificación con 800 l/h de aire. Adicionalmente se introdujeron, en caso necesario, 2 m³/h de nitrógeno a través de un anillo de gasificación, para mantener el valor de pH de reacción en el intervalo de 2,2-2,4 (encendido de la gasificación de nitrógeno a valores de pH de 2,2 y de nuevo apagado a pH 2,4).

Durante la reacción se extrajeron, a intervalos de 4 h en cada caso muestras de suspensión de 1 litro, se separaron por filtración a través de un filtro de vacío y se lavaron con agua D.I. El proceso de lavado se continuó hasta que el filtrado presentaba una conductividad de <1000 µS/cm. La torta del filtro se secó a continuación a 80 °C hasta una humedad residual inferior al 5 % en peso y se determinó el color en el sistema de barniz (para una descripción precisa de las pruebas 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 FeSO₄) y a continuación se filtró a través de un filtro de presión y se lavó el pigmento de hematita obtenido con agua D.I. hasta una conductividad del filtrado de <1000 µS/cm. El pigmento de hematita se seca a continuación a 80 °C hasta una humedad residual inferior al 5 % en peso. A continuación se tritura la torta del filtro secada mecánicamente con un Schrotter. El pigmento de hematita se obtuvo así en forma de polvo con un rendimiento de 81,0 kg. El tiempo de reacción ascendió en total a 185 h. Las pruebas de color tuvieron lugar de acuerdo con la descripción de métodos descritos anteriormente. El contenido de cloruro en el pigmento secado se determinó con el 0,006 % en peso. Las viscosidades en la prueba de viscosidad de pasta ascendieron a: 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 comparativo)

Se dispusieron previamente 55 kg de chapa de hierro con un grosor de aproximadamente 1 mm en un reactor de 1 m³, equipado con fondo de tamiz (ancho de malla aproximadamente 10 mm), anillo de gasificación (en el fondo del reactor), bombeo y agitador de paletas inclinadas. El anillo de gasificación y el agitador están colocados por debajo del fondo de tamiz, la salida del bombeo lateralmente en el apilamiento de hierro, la succión del bombeo en el fondo del reactor. La chapa de hierro se distribuye de manera uniforme sobre el fondo de tamiz. A continuación se añade agua D.I. y nitrato de hierro (II) en las cantidades de modo que se alcanzó un volumen de 510 litros y la concentración de nitrato de hierro (II) (calculada como nitrato de hierro anhidro) ascendió a 62 g/l. La mezcla se mezcló durante todo el tiempo de reacción con un agitador (80 rpm, 2,1 m/s, agitador de paletas inclinadas, 50 cm de diámetro, la entrada de alimentación ascendió a 0,31 kW/m³ de volumen de preparación). 1 hora tras la adición de la solución de nitrato de hierro (II) se añadieron 161 litros de suspensión de germen de hematita con una concentración de 130 g/l (con respecto a Fe₂O₃) y se calentó la mezcla hasta 85 °C. Tras 1 hora a 85 °C se comenzó la gasificación con 800 l/h de aire. El valor de pH de reacción está representado en la Figura 1. Durante la reacción se extrajeron, a intervalos de 4 h en cada caso muestras de suspensión de 1 litro, se separaron por filtración a través de un filtro de vacío y se lavaron con agua D.I. El proceso de lavado se continuó hasta que el filtrado presentaba una conductividad de <1000 µS/cm. La torta del filtro se secó a continuación a 80 °C hasta una humedad residual inferior al 5 % en peso y se determinó el color en el sistema de barniz (para una descripción precisa de las pruebas 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 FeSO₄) y a continuación se filtró a través de un filtro de presión y se lavó el pigmento de hematita obtenido con agua D.I. hasta una conductividad del filtrado de <1000 µS/cm. El pigmento de hematita se seca a continuación a 80 °C hasta una humedad residual inferior al 5 % en peso. A continuación se tritura la torta del filtro secada mecánicamente con un Schrotter. El pigmento de hematita se obtuvo así en forma de polvo con un rendimiento de 76,0 kg. El tiempo de reacción ascendió en total a 96 h. En las pruebas de barniz se midió un valor a* en el tono puro de 29,5 unidades CIELAB y en el aclaramiento un a* de 25,1 unidades CIELAB. La suma de los valores a* asciende por consiguiente a 54,6 unidades CIELAB. Las pruebas de barniz tuvieron lugar de acuerdo con la descripción de métodos descritos anteriormente.

Tabla 2: Valores de color de los Ejemplos en las pruebas de barniz

Ejemplo	a* tono puro	b* tono puro	C* tono puro	a* aclaramiento	b* aclaramiento	C* aclaramiento	Suma a* tono puro + a* aclaramiento
1	31,0	25,0	39,8	28,7	20,8	35,4	59,7
2 (para comparación)	29,5	22,2	36,9	25,1	15,2	9,3	54,6

Tabla 3: Valores comparativos con respecto al patrón de referencia interno de un pigmento del tipo R1599D

Ejemplo	Δa* tono puro	Δb* tono puro	ΔC* tono puro	Δa* aclaramiento	Δb* aclaramiento	ΔC* aclaramiento	Suma Δa* tono puro+ Δa* aclaramiento
1	0,5	0,2	0,5	1,5	2,0	2,3	2,0
2 (para comparación)	-1,0	-2,6	-2,4	-2,1	-3,6	-3,8	-3,1

REIVINDICACIONES

1. Pigmento de hematita **caracterizado por que** su suma de valores a^* en el tono puro y en el aclaramiento en las pruebas de barniz asciende de 58,0 a 61,0 unidades CIELAB, preferentemente de 58,0 a 60,0 unidades CIELAB, además preferentemente de 58,5 a 61,0 unidades CIELAB, además preferentemente de 58,5 a 60,0 unidades CIELAB, de manera especialmente preferente de 59,0 a 61,0 unidades CIELAB, además de manera especialmente preferente de 59,0 a 60,0, presentando el pigmento de hematita un contenido de agua del 1,0 % en peso o más.
2. Pigmento de hematita de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende la modificación $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
3. Pigmento de hematita de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que comprende un recubrimiento orgánico, preferentemente con aceites, ceras, ácidos grasos o sales de ácido graso, y/o un recubrimiento inorgánico, preferentemente con carbonatos, óxidos o hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos o de Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn y/o Ca.
4. Pigmento de hematita de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que no comprende un recubrimiento orgánico ni un recubrimiento inorgánico.
5. Pigmento de hematita de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 con un tamaño de partícula de 0,1 a 0,3 μm .
6. Pigmento de hematita de acuerdo con la reivindicación 5, con un tamaño de partícula de 0,1 a 0,3 μm , presentando al menos el 80 % en peso del pigmento de hematita un tamaño de partícula de 0,1 a 0,3 μm .
7. Pigmento de hematita de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 con un contenido de agua del 1,0 % en peso al 5,0 % en peso.
8. Pigmento de hematita de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** en la prueba de viscosidad de pasta presenta un comportamiento de flujo newtoniano, desviándose la viscosidad en cada valor de medición a velocidades de cizallamiento de 500/s, 1000/s, 1500/s y 2000/s en un 10 % o menos, preferentemente en 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.
9. Pigmento de hematita de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** en la prueba de viscosidad de pasta presenta viscosidades a velocidades de cizallamiento de 500/s, 1000/s, 1500/s y 2000/s de 0,300 a 0,400 Pa·s.
10. Procedimiento para la preparación de pigmentos de hematita de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende la reacción de hierro, suspensión de germen de hematita, que contiene gérmenes de hematita que presentan un tamaño de partícula de 100 nm o menos y una superficie BET específica de 40 m^2/g a 150 m^2/g (medida según la norma 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 tiene lugar durante la gasificación con un gas que contiene oxígeno en un intervalo del pH de pH 2,2 a pH 4,0, preferentemente de pH 2,2 a pH 3,0, generándose una suspensión de pigmento de hematita.
11. Procedimiento para la preparación de pigmentos de hematita de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** al menos en las primeras 40 horas durante la gasificación con un gas que contiene oxígeno, preferentemente durante más del 80 % de las primeras 40 horas durante la gasificación, la reacción tiene lugar en un intervalo del pH de pH 2,2 a pH 4,0, preferentemente de pH 2,2 a pH 3,0.
12. Procedimiento para la preparación de pigmentos de hematita de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado por que** se introduce adicionalmente nitrógeno gaseoso en la mezcla de reacción cuando el valor del pH de la mezcla de reacción se encuentra por debajo de 2,2.
13. Procedimiento para la preparación de pigmentos de hematita de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende la reacción de hierro, suspensión de germen de hematita, que contiene gérmenes de hematita que presentan un tamaño de partícula de 100 nm o menos y una superficie BET específica de 40 m^2/g a 150 m^2/g (medida según la norma 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** durante la gasificación con un gas que contiene oxígeno, que tiene preferentemente un contenido de oxígeno del 15 al 100 % en volumen, la reacción, tiene lugar en un intervalo del pH de pH 2,2 a pH 4,0, preferentemente de pH 2,2 a pH 3,0, generándose una suspensión de pigmento de hematita, e introducción de nitrógeno gaseoso que contiene preferentemente del 0 al 10 % en volumen de oxígeno, de manera especialmente preferente del 0 al 1 % en volumen de oxígeno, siempre que el valor del pH de la mezcla de reacción ascienda a menos de 2,2.
14. Procedimiento para la preparación de pigmentos de hematita de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a

13, caracterizado por que el hierro se emplea como mezcla de hierro y agua, presentando el agua una conductividad de 20 $\mu\text{S/cm}$ o menos, preferentemente de 10 $\mu\text{S/cm}$ o menos, de manera especialmente preferente de 5 $\mu\text{S/cm}$ o menos.

5 15. Uso de los pigmentos de hematita de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para la tinción de productos de las industrias de pinturas, barnices, recubrimientos, materiales de construcción, plásticos o papel, de alimentos, barnices de secado al horno o de recubrimiento con bobinas, granulados de arena, ladrillos silicocalcáreos, esmalte, vidriados de cerámica, asfalto o mantillo de corteza, o de productos de la industria farmacéutica, preferentemente de comprimidos, o el uso como agentes adsorbentes, sensor, catalizador, o el uso como componente en baterías o
10 acumuladores, electrodos o el uso como materia prima para la preparación de otros óxidos de hierro o productos químicos de hierro.

16. Procedimiento para la tinción de productos de las industrias de pinturas, barnices, recubrimientos, materiales de construcción, plásticos o papel, alimentos, barnices de secado en horno o de recubrimiento con bobinas, granulados de arena, ladrillos silicocalcáreos, esmalte, vidriados de cerámica, asfalto o mantillo de corteza, o de productos de la industria farmacéutica, preferentemente de comprimidos, con los pigmentos de hematita de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, teniendo lugar la tinción de acuerdo con métodos en sí conocidos.
15

17. Producto de las industrias de pinturas, barnices, recubrimientos, materiales de construcción, plásticos o papel, alimentos, barnices de secado al horno o de recubrimiento con bobinas, granulados de arena, ladrillos silicocalcáreos, esmalte, vidriados de cerámica, asfalto o mantillo de corteza, o de productos de la industria farmacéutica, preferentemente de comprimidos, que contienen el pigmento de hematita de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.
20

25

Fig. 1

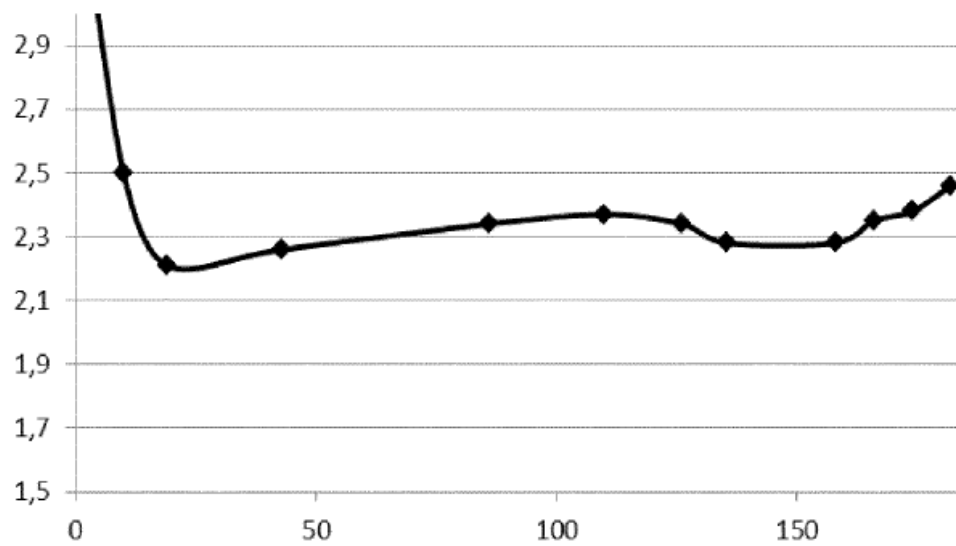


Fig. 2

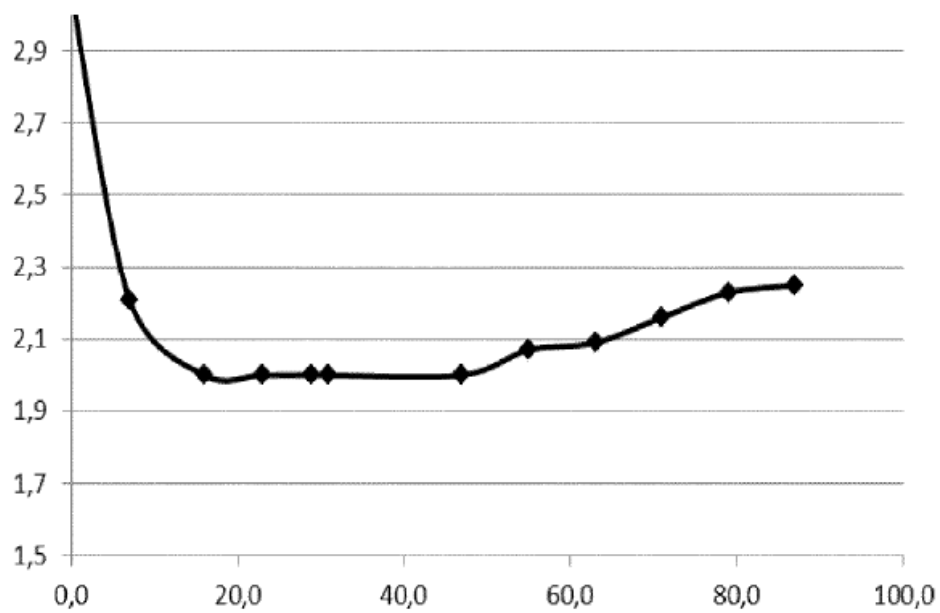


Fig. 3

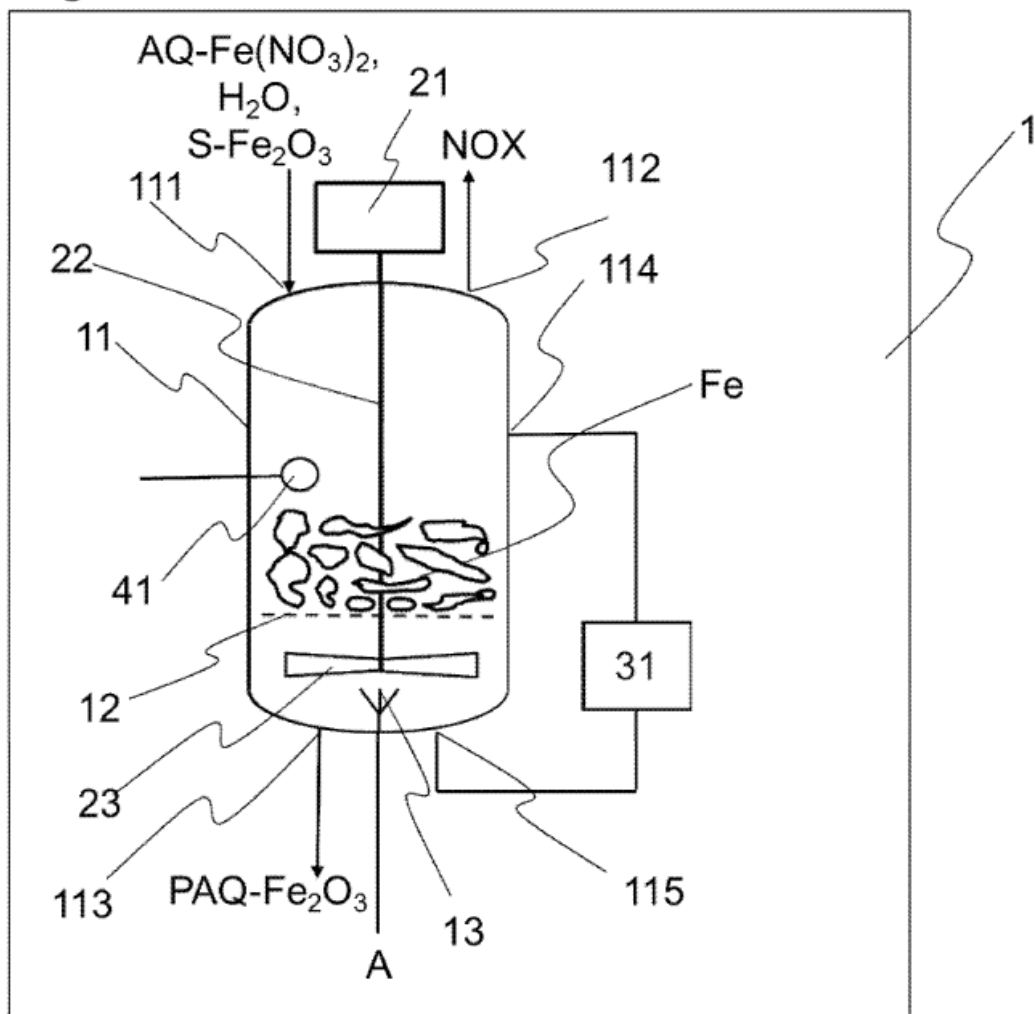


Fig. 4

