



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0505516-4 B1



(22) Data do Depósito: 14/12/2005

(45) Data de Concessão: 04/10/2016

(54) Título: PIGMENTOS PRETOS DE ÓXIDO DE FERRO, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO E SEU USO

(51) Int.Cl.: C09C 1/24; C09C 3/04

(30) Prioridade Unionista: 14/12/2004 DE 10 2004 060 044.9

(73) Titular(es): LANXESS DEUTSCHLAND GMBH

(72) Inventor(es): HERBERT KUNSTMANN, UDO KRÄUTER, CARSTEN ROSENHAHN, HANS-JOSEF MORINGEN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PIGMENTOS PRETOS DE ÓXIDO DE FERRO, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO E SEU USO**".

A presente invenção se refere a pigmentos pretos de óxido de ferro estáveis a redução e a oxidação contendo alta resistência de cor, à preparação e uso do mesmo.

Pigmentos pretos de óxido de ferro consistem em óxidos de ferro divalentes e trivalentes contendo a estrutura de magnetita. Eles são preparados tanto por um processo de precipitação em um ou dois estágios a partir de soluções de sal de ferro (II), conforme descrito, por exemplo, na DE 2618058 A1, exemplo 1, ou pelo processo Laux por redução de nitrobenzeno com ferro metálico (*Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie [Encyclopédia Ullmann de Química Industrial]*, 4^a edição, volume 18, página 603, editora Chemie, Weinheim 1979, e DE 518 929 C1). O tratamento aquoso de pastas, que compreende substancialmente ferro e oxigênio e são obtidas a partir de águas residuais nas áreas de lavagem, filtração, separação de sólido/líquido e também bateladas incompletas, etc (designadas abaixo como pastas de águas residuais), cujo tratamento é descrito na DE 3 518 093 A1, também leva a pigmentos pretos de óxido de ferro. Os pigmentos pretos assim obtidos geralmente apresentam uma sombra amarronzada indesejada.

A estabilização do preto de óxido de ferro pulverulento para oxidação pode ser efetuada por um pós-tratamento químico conforme descrito na DE 2 625 106 A1. Isto estabiliza o pigmento, mas as propriedades de cor tendem a ser adversamente afetadas e a ecologia do pigmento não foi positivamente influenciada. Um processo, conforme descrito na DE 3 620 333 A1, para o tratamento térmico de pigmentos pretos em um forno rotativo sob condições inertes foi portanto desenvolvido. Um outro aperfeiçoamento deste processo, o aquecimento sendo realizado não sob condições inertes mas sob condições levemente oxidantes, é descrito na DE 3 910 783 A1.

A DE 3 620 333 A1 descreve pigmentos pretos de óxido de ferro que são preparados pelo processo de redução de nitrobenzeno e são sub-

metidos a tratamento de temperatura a 200 até 800°C sob uma atmosfera de não – oxidação. Pigmentos pretos de óxido de ferro contendo alta resistência a cor podem ser obtidos assim. Além disso, a qualidade da cor se aperfeiçoa, da maneira desejada, por redução na sombra marrom, e um aumento no

- 5 tingimento azul. A sombra azulada, caracterizada por um valor b^* baixo negativo, é de interesse particular para usuários, já que dá origem à impressão de profundidade preta de cor desejada. Pigmentos pretos contendo um valor de b^* alto positivo têm uma aparência amarronzada especialmente indesejada nas aplicações de sombra total. O método para medição do valor de b^* é
10 mencionado nos exemplos. Na prática, entretanto, verificou-se que o processo origina pigmentos pretos de óxido de ferro que não apresentam estabilidade completamente satisfatória sob oxidação. Em outras palavras, o armazenamento de quantidades relativamente grandes de pigmento e as temperaturas acima de 80°C deve ser evitado, já que uma mudança oxidativa no
15 pigmento pode ocorrer como um resultado da acumulação de calor.

Os pigmentos obtidos por um processo de precipitação de um ou dois estágios a partir de solução de sal de ferro (II) (ver por exemplo, os pigmentos descritos na DE 2618058 A1, exemplo 1) mostram a estabilidade requisitada de redução na coloração de plásticos mas não são suficientemente estáveis à oxidação para transporte seguro, e no que diz respeito ao manuseio. A EP 096 885 A1 assim propôs que pigmentos de óxido de ferro preto obtidos pelo processo de redução de nitrobenzeno deveriam ser aquecidos a temperaturas de 400 até 800°C, de preferência 600 até 700°C, em uma atmosfera de oxidação fraca, e opcionalmente triturados. A atmosfera de oxidação pode na maior parte ser vantajosamente ajustada com oxigênio atmosférico a um nível de 0,1 a 3% em volume, de preferência 0,3 a 1,0 % em volume, de oxigênio.
20
25

Pigmentos pretos de óxido de ferro contendo as propriedades de cor desejadas e boa estabilidade a oxidação podem ser obtidos por meio dos processos descritos acima.
30

Na coloração de termoplásticos, pigmentos pretos de óxido de ferro convencionais exibem uma mudança de cor indesejada. Esta mudança

de cor, que é caracterizada pelo valor de ΔE^* , é causada pelo ambiente redutor no fundido plástico; os pigmentos pretos de óxido de ferro não são suficientemente estáveis à redução. O método de medição do valor de ΔE^* , é indicado nos exemplos.

5 É, portanto, um objeto da presente invenção o de fornecer um pigmento preto de óxido de ferro apresentando uma boa estabilidade a redução requisitada, o qual simultaneamente tem a estabilidade necessária à oxidação para transporte e manuseio e a desejada alta resistência à cor, e apresenta uma sombra o tanto quanto possível tingida de azul.

10 Este objeto foi obtido na forma de um pigmento preto de óxido de ferro

- que tem uma mudança de cor ΔE^* , de acordo com DIN 53772 e DIN 6174 a $260^\circ\text{C} < 0,7$, de preferência de $< 0,5$, na anexação em HDPE, e
- que é estável a oxidação a 140°C , de acordo com o teste IMCO, e
- 15 • que tem uma proporção de extensão da profundidade de cor de característica B 1/9 de acordo com DIN 53235 Partes 1 e 2 $> 1,9$.

Os métodos para medição da mudança de cor ΔE^* , no caso da anexação em HDPE, a estabilidade a oxidação de acordo com o teste IMCO, e a proporção da extensão para a característica de profundidade de cor 20 B1/9, são mencionados nos exemplos.

O pigmento preto de óxido de ferro usualmente tem uma mudança de cor ΔE^* de acordo com DIN 53772 e DIN 6174 a $300^\circ\text{C} < 1,5$, de preferência $< 1,2$, na anexação em HDPE.

25 O pigmento usualmente tem um valor b^* , medido na redução em L64, de $< -3,9$, de preferência $< -4,3$. O método para medição do valor b^* é indicado nos exemplos.

O pigmento preto de óxido de ferro usualmente tem uma superfície específica de área (BET) de 5 até 20 m^2/g , de preferência de 7 até 15 $30 \text{ m}^2/\text{g}$. O método de medição da área de superfície específica (BET) é mencionado nos exemplos.

O pigmento preto de óxido de ferro usualmente tem uma densidade de bojo de 0,4 a 2,4 g/cm^3 , de preferência de 0,6 a 1,4 g/cm^3 . O méto-

do para medição da densidade de bojo é mencionado nos exemplos.

O pigmento preto de óxido de ferro usualmente tem uma densidade alterada de 0,5 a 3,0 g/cm³, de preferência de 0,8 a 1,6 g/cm³. O método para medição da densidade alterada é mencionado nos exemplos.

5 O pigmento preto de óxido de ferro usualmente tem um tamanho de partícula baseado em um distribuição de volume de 1,0 a 4 µm, particularmente de 2 a 3 µm. O método para medição do tamanho de partícula médio baseado em um volume de distribuição é mencionado nos exemplos.

10 O pigmento preto de óxido de ferro usualmente tem um tamanho médio de partícula baseado em uma distribuição de superfície de 0,5 a 5,0 µm, particularmente de 1,0 a 2,0 µm. O método de medição do tamanho de partícula baseado em uma distribuição de superfície é mencionado nos exemplos.

15 O pigmento preto de óxido de ferro tem uma proporção de Fe(III)/Fe(II) de 2,0 a 3,6, de preferência de 2,4 a 3,0. O método para medição da proporção de Fe(III)/Fe(II) é mencionado nos exemplos.

O pigmento preto de óxido de ferro usualmente tem um número de óleo de 10 até 30g de óleo/100 g de pigmento preto de óxido de ferro. O método de medição do número do óleo é mencionado nos exemplos.

20 O pigmento preto de óxido de ferro de preferência tem, medido em redução de L64, uma resistência a cor que é pelo menos 15% maior do que a de Bayferrox®318. Os pigmentos de óxido de ferro preto têm uma proporção de extensão para profundidade de cor característica B 1/9 de acordo com DIN 53235 partes 1 e 2 > 1,9.

25 A invenção também refere-se a um processo para a preparação de pigmento preto de óxido de ferro, caracterizada pelo fato de que um precursor de pigmento preto de óxido de ferro é preparado, aglomerado e depois termicamente tratado em um sistema aquecido.

30 O precursor de pigmento preto de óxido de ferro é de preferência preparado por;

a) reação de soluções de sal de ferro com compostos alcalinos e oxidação (Processo de precipitação),

- b) oxidação de ferro metálico com compostos contendo oxidação (Processo de Penniman),
 - c) oxidação com nitrobenzeno (processo de redução de nitrobenzeno), ou
- 5 d) isolamento e elaboração de subprodutos ou resíduos (pasta de água de resíduo) substancialmente compreendendo compostos de ferro/ferro e oxigênio.

Exemplos de precursores de pigmento preto de óxido de ferro são todos modificações de óxido de ferro ou hidróxido de ferro, tais como,

- 10 por exemplo, goelita, hematita, magnetita, lepidocrocita e fases de hidróxido de ferro não-caracterizáveis – por exemplo, a partir do tratamento de águas residuais – de vários estados de oxidação e misturas dos mesmos.

O precursor de pigmento preto de óxido de ferro é de preferência aglomerado a um tamanho médio de partícula de 0,05 a 10 mm.

- 15 A aglomeração é de preferência realizada empregando aglutinantes tais como água, aglutinantes contendo P-, Si- ou ligninossulfonato, ou uma combinação desses aglutinantes.

O tratamento térmico é de preferência realizado a uma temperatura de 300 até 1000 °C, em particular de 600 a 850°C.

- 20 O tempo médio de residência do pigmento no sistema de aquecimento é de preferência de 3 min a 60 min, em particular de 4 min até 40 min.

- 25 O tratamento térmico é realizado como uma função da composição química e das propriedades físicas do precursor de pigmento preto de óxido de ferro, de preferência em uma atmosfera levemente redutora, inerte ou levemente oxidante. O tratamento térmico é de preferência realizado sob condições levemente oxidantes. No contexto da presente invenção, condições levemente oxidantes significam um teor de oxigênio de 0,5 – 3,5%, de preferência 1,5 – 2,5%, com um teor de monóxido de carbono de 0,0 – 0,5%,
30 de preferência 0,1 – 0,3%, baseado no gás de processo seco.

A oxidação é realizada de preferência empregando gases contendo oxigênio como agentes de oxidação.

O sistema aquecido de preferência contém um primeiro aparelho no qual o precursor é fluidizado por uma mistura gasosa dirigida de baixo para cima de modo que um fluxo de uma mistura gasosa/sólida é formado e flui através do primeiro aparelho do fundo para cima, e de modo que os 5 componentes gasosos e sólidos são então separados um do outro, opcionalmente em um segundo aparelho fluxo abaixo. Através da monitoração contínua do gás de processo, assegura-se que a planta é desligada antes que uma mistura explosiva possa se formar.

A quantidade de oxigênio no gás de resíduo do sistema aquecido está de preferência entre 0,0001 e 0,026 mol de oxigênio por mol de ferro passado através.

Uma parte da mistura de gás/sólido é de preferência removida como produto pigmento preto de óxido de ferro no fundo do primeiro aparelho. A proporção gás/sólido no primeiro aparelho é de preferência 100 até 15 1300 m³ (CNTP) de pigmento preto de óxido de ferro.

A velocidade superficial do gás no primeiro aparelho está de preferência entre 0,5 e 6 m/s.

O primeiro aparelho é de preferência um reator de leito fluidizado circulante.

20 O aparelho fluxo abaixo é de preferência um ciclone. No contexto da invenção, um ciclone é um dispositivo para separação de pó ou gotas de líquido com o auxílio da força centrífuga ou gravitacional (separador centrífugo). Ciclones consistem em princípio de um recipiente cilíndrico contendo um fundo cônicamente afunilado, no topo do qual a tubulação de entrada de ar 25 carregada de pó se projeta tangencialmente e a tubulação de saída para ar limpo se projeta verticalmente. O fluxo de entrada tangencial de gás/pó induz a um escoamento fluidizado, as partículas mais ásperas de pó sendo aceleradas para a parede do cilindro pela força centrífuga e afundando de lá para o fundo, como um resultado da força gravitacional, de onde elas podem ser 30 descarregadas. O vórtex do gás de circulação liberado de pó reverte sua direção no fundo do ciclone e deixa o ciclone no topo através da tubulação de saída junto com quaisquer partículas finas, porque o princípio de separa-

ção não é suficiente para eliminar as impurezas de pó fino com tamanhos de partícula < 5 µm (Römpf Lexikon Chemie [Lexicon Químico Römpf] – versão 2.0, Stuttgart/ Nova Iorque: Editora Georg Thieme 1999).

É vantajoso realizar a reação com contato bom de gás/sólido.

- 5 Isto pode ser efetuado em um reator de leito fluidizado, um leito fluidizado de circulação, um forno rotativo, um forno rotativo contendo lâminas basculantes ou um reator de leito fixo, ou em outras unidades conhecidas daqueles versados na técnica. As unidades podem ser aquecidas diretamente ou indiretamente com combustível apropriado ou eletricamente.
- 10 Por uma variação apropriada das condições de reação, em particular teor de oxigênio e monóxido de carbono, temperatura de reação e tempo de residência, as propriedades descritas nas reivindicações podem ser estabelecidas de uma maneira específica. Portanto, a proporção de Fe(III)/Fe(II) diminui como um resultado de um teor mais elevado de CO na atmosfera do gás, e são formados pigmentos pretos de óxido de ferro contendo uma forma maior tingimento azul. A área de superfície BET pode ser reduzida por aumento da temperatura de reação. Concordantemente, o tamanho médio de partícula aumenta.
- 15

Em uma modalidade preferida, a invenção é realizada de acordo

- 20 com a figura 1. A unidade de leito fluidizado circulante consiste em
- uma unidade nuclear (I) contendo um reator (A), um ciclone de separação (B1) preliminar, um estágio de pré-aquecimento (B2) onde o material de partida (1) é adicionado, e um ciclone de reciclagem (B3),
 - uma purificação de gás residual (II) contendo um separador de pó (C),
 - 25 um incinerador de gás residual (D), um esfregador de gás de resíduo (F) e uma chaminé (G),
 - um gerador de gás de processo (III) contendo um queimador de gás (H) no qual, por exemplo, gás natural (2) é queimado,
 - e uma descarga (IV) contendo um resfriador de produto (I) onde o produto (3) é descarregado.

A unidade é descrita em maior detalhe abaixo.

O gás de reação obtido pela combustão de, por exemplo, gás

natural (2) a uma temperatura de 880°C no reator (A), por exemplo, um tubo ascendente, contendo um diâmetro de 1,80 m e uma altura de 18 m, passa através do distribuidor de gás. A temperatura de 636°C é estabelecida no topo do reator (A). Os microgrânulos de óxido de ferro presentes no reator 5 (A) são acelerados através do gás de processo com uma velocidade superficial de 2,5 m/s, e entram no ciclone de separação preliminar (B1). O sólido é separado do gás quente no ciclone (B1) de separação preliminar e passa através de flapes de volta ao reator (A). O gás quente passa do ciclone (B1) de separação preliminar para o estágio de pré-aquecimento (B2), enquanto o 10 pigmento a ser aquecido é adicionado a 3,5 t/h. O sólido é aquecido através do gás quente e depois passa para dentro do ciclone de reciclagem (B3). No ciclone de reciclagem (B3), o sólido é separado do gás de resíduo. O sólido passa do ciclone de reciclagem (B3) para dentro do reator (A). Sólido é continuamente descarregado do reator (A), resfriado até a temperatura ambiente 15 20 em um resfriador de produto (I), tal como, por exemplo, um resfriador tubular rotativo, e depois descarregado (3) e temporariamente armazenado em um depósito.

O gás de processo é de preferência gerado pela combustão de gás natural com ar, uma parte do gás de resíduo sendo alimentada do ciclone 25 de reciclagem (B3), depois de desempoeiramento no separador de poeira (C) e pré-aquecimento por meio de trocadores de calor na combustão do gás de resíduo (D) de volta ao queimador de gás (H). O gás de resíduo ele próprio é esfregado no esfregador de gás de resíduo (F) e desprendido através de uma chaminé (G). Estabelecendo uma proporção subestequiométrica de 30 gás/ar no queimador de gás, um teor de monóxido de carbono de 0,30% em volume é estabelecido no gás de processo. O teor de oxigênio de 1,3% em volume requisitado para o aquecimento com leve oxidação é estabelecido por uma lança de ar no tubo ascendente.

O tratamento térmico é de preferência realizado em uma atmosfera de gás contendo a seguinte composição:
30 - teor de vapor 30 até 50% em volume,
- teor de dióxido de carbono 2 até 10% em volume,

- teor de oxigênio 0 até 4% em volume,
 - teor de monóxido de carbono 0,05 até 1% em volume.
 - As proporções remanescentes consistem na maior parte das vezes de nitrogênio. As proporções de SO₂ e NO_x podem opcionalmente estar presentes.
- 5

A reação de preferência ocorre a uma temperatura entre 300 e 1000°C durante um tempo de residência de pelo menos 4 minutos.

Depois do tratamento térmico, o pigmento preto de óxido de ferro pode, para uso subsequente, ser submetido a trituração, micronização, 10 compactação, granulação ou outras etapas de condicionamento conhecidas pelos versados na técnica.

Dependendo do uso pretendido, a superfície de pigmento pode ser modificada por um pós-tratamento orgânico ou inorgânico.

A invenção também refere-se ao uso de pigmentos pretos de óxido de ferro para colorir dispersões inorgânicas ou orgânicas, plásticos ou materiais de construção. O uso, por exemplo, no tingimento de alimentos, catalisadores, tratamento de águas residuais, toners e outras aplicações para pigmentos pretos de óxido de ferro conhecidos pelos versados na técnica, de modo algum está restrito pelo tratamento.

20 Os pigmentos pretos de óxido de ferro são apropriados, por exemplo, para coloração de dispersões inorgânicas ou orgânicas e para produtos de coloração da tinta e acabamentos, revestimentos, materiais de construção, plásticos e indústria de papel, alimentos, e em produtos da indústria farmacêutica, tais como, por exemplo, comprimidos.

25 A invenção é explicada em maior detalhe no que se refere aos seguintes exemplos, sem haver qualquer intenção de restringir assim a invenção.

Exemplos

I. Descrição dos métodos de medição usados.

30 I.1. Medição das coordenadas de cor em L64tix, redução

O pigmento foi preparado usando-se um moinho em um aglutinante para teste não seco. O aglutinante do teste ("pasta L64") consiste em

dois componentes:

Componente 1

SACOLYD® L640 (Krems Chemie AG, AU, aglutinante de resina alquídica baseado em óleo de linhaça e anidrido ftálico) (anteriormente ALKYDAL® L64 (Bayer AG, Alemanha). Ele corresponde às especificações que são mencionadas nos padrões DIN EN ISO 787-24 (outubro 1995), ISO 787-25: 1993 e DIN 55983 (Dezembro 1983) como exigências para um aglutinante de teste para pigmentos coloridos.

Componente 2

10 LUVOTHIX® HT (Lehmann & Voss & Co., Alemanha, óleo de mamona hidrogenado modificado, pulverulento) como um aditivo reológico que é adicionado à pasta para torná-la tixotrópica. Ele foi usado em uma concentração de 5,0% em peso, baseado no componente 1.

O componente 2 foi dissolvido no componente 1 a 75-95°C. O material resfriado compacto foi passado uma vez por um moinho de três rolos. Após esta etapa, a pasta L64 estava completa. Foi empregada uma máquina de trituração de cor tipo placa (muller), conforme descrito em DIN EN ISO 8780-5 (abril 1995). Empregou-se um muller ENGELSMANN JEL 25/53 com um diâmetro de placa eficaz de 24 cm. A velocidade da placa mais baixa foi de 75 min⁻¹. A força entre as placas foi ajustada em cerca de 0,5 kN pendurando um peso de carga de 2,5 kg no suporte de carga.

Um pigmento de dióxido de titânio comercial, TRONOX® R-KB-2, (Kerr-McGee Corp., US) (anteriormente BAYERTITAN® R-KB-2-(Bayer AG, Alemanha)), foi usado como um agente de clareamento. R-KB-2 corresponde em sua composição ao tipo R2 em ISO 591 – 1977. 0,4 g do pigmento a ser testado, 2,0 g de TRONOX® R-KB-2 e 3,0 g de pasta L64 foram dispersos em cinco estágios de 25 revoluções cada pelo método descrito em DIN EN ISO 8780-5 (Abril 1995), seção 8.1.

A mistura de pigmento/ pasta foi então introduzida por espalhamento em um filme fixador de pasta que corresponde em sua função ao filme fixador de pasta em DIN 55983 (dezembro 1983). O suporte da lâmina pertencente ao fixador de filme de pasta é estirado sobre o entalhe do supor-

te do fixador preenchido com a mistura de pigmento/pasta de modo que se forma uma superfície macia. O suporte da lâmina é movido em uma direção a uma velocidade de cerca de 3-7 cm/s. A superfície macia é medida dentro de alguns minutos.

5 Colorímetro

Empregou-se um espetrômetro ("colorímetro") contendo a medição geométrica d/8 sem uma armadilha de brilho. Esta medição geométrica é descrita em ISO 7724/2-1984 (E), seção 4.1.1, em DIN 5033 parte 7 (julho 1983), seção 3.2.4 e em DIN 53236 (janeiro 1983), seção 7.1.1.

- 10 Empregou-se um dispositivo medidor DATAFLASH® 2000 (Datacolor International Corp. USA). O colorímetro foi calibrado contra um padrão de trabalho cerâmico branco conforme descrito em ISO 7724-1984 (E), seção 8.3. Os dados de reflexo do padrão de trabalho em relação a um corpo branco idealmente fosco são depositados no colorímetro de modo que, 15 após calibração com o padrão de trabalho branco, todas as medições de cor são relativas ao corpo branco idealmente fosco. A calibração do ponto preto foi realizada empregando-se um corpo oco preto do fabricante do colorímetro.

Medição de Cor

- O resultado da medição de cor é um espectro de reflexão. Para 20 calcular as coordenadas colorimétricas, o iluminante com o qual a medição foi realizada não é importante (exceto no caso de amostras fluorescentes). Do espectro de reflexão, é possível calcular qualquer coordenada colorimétrica desejada. As coordenadas colorimétricas usadas neste caso são calculadas de acordo com DIN 6174 (coordenadas CIELAB). Entre outros, a coordenada de cor "b*" é calculada de acordo com DIN 6174. O que se segue é 25 aplicável para a impressão da cor: quanto mais negativo b* maior é a tintura azul do pigmento colorido.

Qualquer armadilha de brilho presente é desligada. A temperatura do colorímetro e espécime de teste foi de cerca de $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

30 I.2 Força da Cor

As coordenadas da cor são mencionadas de acordo com a medição descrita acima de acordo com DIN 6174 (coordenadas CIELAB). A

medição na redução também resulta na resistência de cor relativa do pigmento colorido medido contra um pigmento comparativo (no caso dado: Bayferrox® 318, cf. Tabela 1). Para especificar uma característica absoluta desses dados relativos, calculou-se a denominada "proporção de extensão". A 5 proporção da extensão foi determinada de acordo com DIN padrão 53235 parte 1 e parte 2 do ano 1974 para a característica profundidade de cor B 1/9. A proporção de uma substância aperfeiçoando a cor para um componente de misturação (no caso dado: TiO₂), com a qual é atingida a profundidade de cor definida (profundidade da cor) de acordo com DIN padrão 53235 10 partes 1 e 2 do ano 1974, é indicada pela proporção de extensão para fins de ilustração. Uma proporção de alta extensão significa que pode ser obtida a mesma profundidade de cor com menos pigmento. Um tal pigmento portanto tem uma maior resistência a cor no uso prático. Uma proporção de extensão para a característica de profundidade de cor B 1/9 de acordo com 15 DIN 53235 partes 1 e 2 maior do que 1,9 corresponde a uma força de cor que é pelo menos 15% maior do que Bayferrox® 318.

I.3 Mudança de Cor/Estabilidade de redução

A medição da mudança da cor no meio ambiente redutor ("estabilidade de redução") é efetuada em HDPE de acordo com DIN 53772 de 20 setembro de 1981 com pigmentação em HDPE de 1%, a mudança de cor dos espécimes de teste sendo determinada quando do aumento da temperatura de anexação em comparação com a temperatura de teste a menor possível de 200°C. ΔE* é determinado para as amostras que foram preparadas em 300°C, 260°C e 200°C (200°C = temperatura de teste a menor possível = 25 referência) temperatura de anexação em HDPE, de acordo com DIN 6174 de janeiro de 1979.

"HDPE" é uma abreviação (derivada de acordo com DIN 7728, parte 1, 01/1988, da designação inglesa "polietileno de alta densidade") para polietileno de alta densidade produzido sob baixa pressão. Ao invés da abreviação HDPE, a abreviação PE-HD hoje em dia é usada crescentemente. Além do HDPE convencional contendo massas molares menores do que 300 000 g/mol, polietilenos de alta densidade com peso molecular maior que são

designados "peso molecular elevado" HMW-HDPE ($4 \cdot 10^4 < M_R < 3 \cdot 10^5$), "peso molecular extra elevado" ($5 \cdot 10^5 < M_R < 1,5 \cdot 10^6$) e "peso molecular ultra elevado" UHMW-PE ($M_R > 3,1 \cdot 10^6$) (Römpf Lexikon Chemie [Römpf Chemical Lexicon] – versão 2.0, Stuttgart/Nova Iorque: Editora Georg Thieme, 1999)

- 5 estão comercialmente disponíveis para propósitos especiais.

Estabilidade para redução no contexto do meio de aplicação significa que a mudança de cor ΔE^* da espécie de teste HDPE no aumento da temperatura de anexação de 200°C para 300°C não é maior do que 0,7 unidades.

I.4 Estabilidade a oxidação

- 10 Estabilidade à oxidação no contexto do pedido de patente significa que o produto deve ter uma estabilidade a temperatura de pelo menos 140°C no teste IMCO. A organização consultativa Marítima Intergovernamental, também referida como IMCO e renomeada como organização Marítima Internacional ("IMO") de 1982, é uma organização marítima internacional que foi iniciada em 1948 com o objetivo de facilitar a cooperação técnica entre governos em termos relativos a navios, principalmente para assegurar navegação mais segura e mais eficiente, e o controle da poluição dos mares por navios.
- 15

- Para testar a estabilidade à oxidação de acordo com o denominado teste IMCO, 1 l do produto é introduzido em um cubo com rede de aço com tela de bronze fósforo, permeável a ar, contendo 18 000 mesh por cm² (350 x 350 mesh) e 10 cm de comprimento lateral; o cubo é colocado no centro de um forno de laboratório com circulação de ar interna, aquecido à temperatura de teste de 140°C, e mantido nesta temperatura por 24 horas.
- 20
- 25 Se uma temperatura maior do que 200°C ocorre no interior da amostra, a amostra não é estável de acordo com o teste IMCO.

- É empregado um forno de laboratório contendo uma circulação de ar interna e a possibilidade de controle para alcançar temperaturas internas de 140°C ± 2°C. Um sistema apropriado de medição e entrando na temperatura no forno e no ponto médio do cubo é empregado para a medição da temperatura. Um par de termoelemento de cromo-alumínio de 0,27 mm de diâmetro foi usado.
- 30

I.5 Área de Superfície BET

A determinação da área de superfície BET foi efetuada via o processo de gás carreador ($\text{He:N}_2 = 90:10$) de acordo com o método de um ponto, de acordo com DIN 66131 (1993). Antes da medição, a amostra é aquecida por 1 hora a 140°C em um fluxo de nitrogênio seco. A temperatura de medição é de 77 K.

I.6 Densidade de Bojo

A densidade de bojo é determinada para o material acabado sem maior tratamento do produto da proporção de massa para volume.

I.7 Densidade alterada

A densidade alterada é determinada por ISO 787 parte 11 (1995).

I.8 Distribuição do Tamanho de partícula médio

Ambos o tamanho da partícula médio baseado em uma distribuição de volume ($D [4.3]$) e o tamanho de partícula médio baseado em uma distribuição de superfície ($D [3.2]$) são determinados por difração a laser (aparelho da Malvern Instruments "Mastersizer-S") em uma suspensão aquosa com 0,1% de fosfato de sódio como um dispersante depois da dispersão ultra-sônica por dois minutos a 200 W.

" $D [4.3]$ " é um valor médio do tamanho das partículas baseado na distribuição de volume ("Diâmetro Herdan").

" $D [3.2]$ " é o valor médio do tamanho de partícula baseado na distribuição de superfície ("Diâmetro Sauter").

I.9 Proporção Fe(III)/Fe(II)

A proporção $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ é determinada por titulação potenciométrica após digestão ácida das amostras.

I.10 Número do óleo

"Número do óleo" é compreendido como significando a quantidade de óleo de linhaça envernizado que é absorvida sob condições especificadas por um pigmento ou amostra de preenchedor. O número do óleo é uma característica usual para caracterização da exigência de óleo de pigmentos e preenchedores e é mencionado na unidade $\text{mg}/100 \text{ g}$ ou $\text{g}/100 \text{ g}$. O número do óleo é determinado de acordo com ISO 787 parte 5 (1983).

II. Exemplo 1

25 m³ de uma pasta substancialmente compreendendo ferro e oxigênio e obtida a partir de água de resíduos nas áreas de lavagem, filtração, separação de sólido/líquido e também bateladas incompletas (designadas abaixo como pastas de águas residuais) e contendo uma densidade de 1,25 g/cm³ e 10 m³ de uma pasta de água residual contendo uma densidade de 1,4 g/cm³ foram inicialmente introduzidos em um recipiente agitado, e foram adicionados 4000 l de solução de hidróxido de sódio a 32% de força. Insuflando em vapor direto, a mistura de reação foi aquecida até 90°C. Após adição de 20 m³ de lama de sulfato de ferro, que é obtida na clarificação de solução de sulfato de ferro em outras áreas de produção, a agitação foi efetuada por 90 min, a batelada sendo gaseificada com 100 m³/h de ar. Após adição de uma outra solução de hidróxido de sódio de 250 l, a agitação foi efetuada novamente por 90 min. 20 t de um pigmento preto de óxido de ferro foram obtidas. Após diluição com água a uma densidade de 1,1 g/cm³, frações ásperas foram removidas em uma unidade de hidrociclone.

Após espessamento por sedimentação e filtração por meio de um filtro com tambor de vácuo, a pasta foi secada por meio de um secador com disco de borriço a uma entrada de temperatura de gás de aquecimento de 600°C a um teor de umidade residual de 2%.

Os microgrânulos assim obtidos, contendo um tamanho de partícula médio de 100 µm, foram aquecidos em um leito fluidizado circulante. Entretanto, os parâmetros do processo que se segue foram estabelecidos.

- velocidade superficial: 2,5 m/s
- 25 - temperatura do gás de processo : 880°C
- temperatura no topo do tubo ascendente: 636°C
- Alimentação do produto: 3,5 t/h
- teor de CO no gás de processo: 0,30% em volume
- teor de O₂ no gás de processo: 1,3% em volume.

30 15 l de 1,2-propileno glicol foram adicionados em um misturador de fita a 10 t do pigmento preto assim preparado e a mistura foi triturada por meio de um moinho laminador com pêndulo a um resíduo de peneira < 0,05

% a um tamanho de malha de 45 µm. Os dados do pigmento preto resultante de acordo com a invenção são listados nas tabelas 1 e 2.

III. Exemplo 2

25 m³ de uma pasta substancialmente composta de ferro e oxigênio e obtida a partir de águas residuais nas áreas de lavagem, filtração, separação de sólido/líquido e também bateladas incompletas (designadas abaixo como pastas de águas de resíduo) e com uma densidade de 1,33 g/cm³ e 30 m³ de uma pasta de água de resíduo contendo uma densidade de 1,2 g/cm³ foram inicialmente introduzidos em um recipiente com agitação, 5 e adicionou-se 4500 l de uma solução de hidróxido de sódio a 32% de força. Através de insuflamento no vapor direto, a mistura de reação foi aquecida a 90°C. Após adição de 20 m³ de lama de sulfato de ferro, que é obtida na clarificação da solução de sulfato de ferro em outras áreas de produção, a agitação foi efetuada por 90 min, a batelada sendo gaseificada com 100 m³/h de ar. A agitação foi então realizada por mais 90 min, obtendo-se 27 t de um pigmento preto de óxido de ferro. Após diluição com água, a uma densidade de 15 1,03 g/cm³, frações ásperas foram removidas em uma unidade de hidrociclone.

Após espessamento por sedimentação e filtração por meio de um filtro de tambor a vácuo, a pasta foi secada por meio de um secador com disco borrisfador a uma temperatura de entrada de gás de aquecimento de 20 475°C a um teor de umidade residual de 2,5%.

Os microgrânulos resultantes contendo um tamanho médio de partícula de 100 µm foram aquecidos em um leito fluidizado circulante descrito no exemplo 1. Entretanto, os parâmetros do processo que se segue 25 foram estabelecidos:

- velocidade superficial: 2,2 m/s
- temperatura do gás de processo : 900°C
- temperatura no topo do tubo ascendente: 698°C
- Alimentação do produto: 3,4 t/h
- 30 - teor de CO no gás de processo: 0,12% em volume
- teor de O₂ no gás de processo: 1,8% em volume.

15 l de 1,2-propileno glicol foram adicionados em um misturador

de fita a 10 t do pigmento preto assim preparado e a mistura foi triturada por meio de um moinho de rolos com pêndulo a um resíduo de peneira < 0,003% a um tamanho de malha de 45 µm. Os dados do pigmento preto resultante de acordo com a invenção são listados nas tabelas 1 e 2.

5 Exemplos Comparativos

O pigmento comparativo é comercialmente disponível na Bayferrox® 318, Bayferrox® 318 M, e Bayferrox® 306 da Lanxess Deutschland GmbH, e dois outros exemplos comparativos. O primeiro foi preparado de acordo com EP 187434, exemplo 1, e o segundo é um pigmento preto comumente precipitado que foi preparado por um processo de precipitação. Tais pigmentos podem ser preparados, por exemplo, de acordo com DE 2618058 A1, exemplo 5.

Tabela 1:

	ΔE* em 260°C em HD- PE	ΔE* em 300°C em HD- PE	b* (Tingi- mento azul) redu- ção em L64	Redução da resis- tência de cor em L64 contra Bayferrox 318	Proporção da exten- são da caracterís- tica de profundi- dade de cor B 1/9	estabili- da de IIMCO em 140°C
Exemplo 1	0,5	1,2	-4,5	118%	2,23	Sim
Exemplo 2	0,5	1,1	-4,0	130%	2,43	Sim
Bayferrox® 318	1,1	2,7	-3,7	100%	1,88	Sim
Bayferrox® 318 M	1,4	3,2	-2,6	134%	2,53	Sim
Bayferrox® 306	0,6	1,4	-4,8	90%	1,70	Não
EP 187434 Exemplo 1	0,5	0,9	-4,6	220%	4,16	Não
DE 2618058 A1 Exemplo 5	0,2	0,6	-6,1	110%	2,08	Não

Tabela 2:

	Fe(III)/Fe(II)	BET m ² /g	Densidade alterada g/cm ³	Densidade de Bojo g/cm ³	Número do óleo g/100 g
Exemplo 1	2,77	9,7	1,03	0,70	19,0
Exemplo 2	2,83	9,6	1,05	0,64	19,2
Bayferrox® 318	3,51	10,2	1,23	0,75	19
Bayferrox® 306	3,20	12,6	1,43	0,9	20
Bayferrox® 318 M	3,30	10,7	1,4	0,9	18
EP 187434 E- xemplo 1	2,38	7,9	1,51	0,94	16
DE 2618058 A1 Exemplo 5	2,36	4,2	0,75	0,37	25,6

REIVINDICAÇÕES

1. Pigmento preto de óxido de ferro, caracterizado pelo fato de que apresenta:

- (i) uma mudança de cor ΔE^* , de acordo com DIN 53772 e DIN 6174 a 5 $260^\circ C$, não superior a 0,7, na anexação em HDPE;
- (ii) estabilidade à oxidação a $140^\circ C$, de acordo com o teste IMCO;
- (iii) uma proporção de extensão à característica de profundidade de cor B 1/9, de acordo com DIN 53235 partes 1 e 2 superior a 1,9; e
- (iv) um valor b^* de acordo com DIN 6174, medido na redução em L64 não 10 superior a -3,9.

2. Pigmento preto de óxido de ferro, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que apresenta uma mudança de cor ΔE^* , de acordo com DIN 53772 e DIN 6174 a $300^\circ C$, não superior a 1,5, na anexação em HDPE.

15 3. Pigmento preto de óxido de ferro, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que apresenta uma mudança de cor ΔE^* , de acordo com DIN 53772 e DIN 6174 a $300^\circ C$, não superior a 1,2, na anexação em HDPE.

20 4. Pigmento preto de óxido de ferro, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que apresenta uma mudança de cor ΔE^* , de acordo com DIN 53772 e DIN 6174 a $260^\circ C$, não superior a 0,5, na anexação em HDPE.

25 5. Pigmento preto de óxido de ferro, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que apresenta um valor b^* , de acordo com DIN 6174, medido sob redução em L64, não superior a -4,3.

6. Processo para preparação de pigmento preto de óxido de ferro, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que compreende:

- (a) preparar um óxido de ferro;
- (b) aglomerar o óxido de ferro para produzir um precursor de 30 pigmento preto de óxido de ferro; e
- (c) termicamente tratar o precursor de pigmento preto de óxido de

ferro em um sistema aquecido.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o tratamento térmico é conduzido a uma temperatura de 300°C a 1000°C, com um tempo de residência médio do precursor de pigmento preto de óxido de ferro no sistema aquecido de 3 min a 60 min.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o tempo de residência médio do pigmento no sistema aquecido é de 3 min a 40 min.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o sistema aquecido usado é um leito fluidizado circulante.

10. Uso de pigmentos de óxido de ferro, como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que é para coloração:

de dispersões de tingimento orgânicas ou inorgânicas; e

15 de produtos de tingimento de tinta e acabamento, revestimentos, materiais de construção, plásticos e indústria de papel, em alimentos e em produtos da indústria farmacêutica, de preferência em comprimidos.

FIG. 1: Diagrama mostrando o princípio da unidade de circulação de leito fluidizado

