

CAVELIER

ABOGADOS

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 N°
BOGOTÁ 8, C

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

3611
8650
4814
7743

Señor Director
DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

No. 06-006801-00007-0000
Fecha: 2011-04-08 16:27:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 523 RESPUESTA Folios: 20

Trámite : 002
Evento : 001
Actuación : 444

Referencia : Expediente No. 06006801
Asunto : Solicitud de patente para: "Pigmentos colorantes de ferrita de cinc estables a la reducción, procedimiento para su preparación así como su uso".
Solicitante : LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
Fecha de solicitud: 25 de Enero de 2006.

1. Yo, Luz Clemencia de PAÉZ, mayor de edad, domiciliada en Bogotá, D.C., identificada con la Cédula de ciudadanía N° 35.456.344 de Usaquén, obrando como apoderada del solicitante en el asunto antes identificado, me refiero al Oficio No. 15731 notificado por fijación en lista del 2 de Diciembre de 2010. Mediante memorial radicado el 24 de febrero de 2011 solicité un plazo de treinta (30) días para dar respuesta a este oficio.

2. Mediante el Oficio No. 15731 se puso en conocimiento del solicitante el informe del examen de fondo que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Atiendo a las observaciones de la siguiente manera:

3. De la solicitud de patente:

Su Despacho concluye que la traducción a español de la solicitud internacional equivalente a la solicitud colombiana es confusa y por tanto carece de claridad y adicionalmente que el pliego reivindicatorio de la presente solicitud de patente carece de claridad, concisión y soporte en la descripción. Su Despacho enuncia:

- "El capítulo reivindicatorio es presentado en un lenguaje amplio y no define específicamente el alcance de la invención. Así, por ejemplo las expresiones y símbolos ">, <, al menos" son imprecisas y no definen el objeto de la invención".
- "Asimismo, los intervalos definidos en la reivindicación 1 resultan ser una generalización sin sustento en la descripción.

Ninguno de los ensayos presentados demuestra que para esos límites establecidos se observe un cambio drástico de comportamiento. Sírvasse limitar el alcance de la invención a lo que se encuentre enteramente sustentado en ella".

- Las reivindicaciones 2 a 5 hacen referencia a resultados a alcanzar.
- "El procedimiento de la reivindicación 6, es presentado también en un lenguaje muy general que no lo define específicamente".
- "Sírvasse aclarar si el porcentaje de hierro es expresado como hierro elemental o como un óxido de hierro en el producto calcinado final".

Con respecto a lo manifestado por su Despacho, mi representada desea poner de presente lo siguiente:

De acuerdo con el artículo 34 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, donde se establece que la modificación de una solicitud es posible en cualquier momento del trámite mientras no implique una ampliación de la solicitud inicial, se presenta un nuevo capítulo reivindicatorio como sustituto del anteriormente presentado conformado por 3 reivindicaciones. De tal manera que, las objeciones formuladas a este respecto quedan superadas respectivamente con las modificaciones realizadas de la siguiente manera:

- Se ha revisado la redacción del capítulo reivindicatorio, de acuerdo con las sugerencias del Señor Examinador, con el fin de hacer claridad sobre la materia que se solicita proteger y sobre el alcance de la misma.
- En particular, se ha limitado la reivindicación 1 a aquellos pigmentos colorantes de ferrita de cinc con un contenido de óxido de hierro Fe_2O_3 entre 63,4% y 66,4% en peso y un contenido en litio entre 0.08% y 0,8% en peso, de acuerdo con las enseñanzas del pliego descriptivo (Ver página 3, líneas 20-21 de la solicitud internacional y ejemplo 1).
- Asimismo, en la nueva reivindicación 1 ahora se especifica que el contenido de hierro de los pigmentos reivindicados corresponde al contenido de óxido de hierro (Fe_2O_3) en el producto calcinado final.
- De otro lado, se han incluido dos nuevas reivindicaciones dependientes 2 y 3, que delimitan características esenciales de la reivindicación independiente 1.
- Finalmente, las antiguas reivindicaciones 2 a 7 no han sido incluidas en el nuevo pliego reivindicatorio. De modo que, las objeciones formuladas a este respecto se deben tener por superadas.

Con respecto a la objeción formulada al pliego descriptivo de la presente solicitud, se pone de presente a su Despacho que se ha

revisado la traducción y redacción del mismo con el fin de hacer claridad sobre la materia que se solicita proteger. De tal manera que, la objeción formulada a este respecto se debe tener por superada.

Así entonces, con las modificaciones realizadas a los capítulos reivindicatorio y descriptivo, es claro que quedan subsanadas las objeciones que por claridad hizo su Despacho, ya que ahora dichos pliegos se encuentran redactados en los términos sugeridos por su Despacho y de acuerdo con las disposiciones de los artículos 28 y 30 de la Decisión 486. Sin embargo, en el evento que el Despacho considere que una modificación adicional sea necesaria, respetuosamente le solicito hacer uso de la facultad que le otorga el artículo 45 (inciso 2) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina a efecto de requerir nuevamente de nuestra parte cualquier complementación o aclaración a este respecto, en cuyo caso agradeceríamos que se nos indicara el sentido en que se sugiere hacer dicha corrección.

4. Nivel inventivo.

Su Despacho reitera que el nivel inventivo de la presente solicitud de patente se ve afectado por el documento US 4985078 (D1). Su Despacho enuncia:

- "Para un técnico medio en la materia teniendo en cuenta las enseñanzas del estado de la técnica en su totalidad, sería obvio utilizar cantidades de litio en el mismo intervalo divulgado en D1 y modificar sutilmente la cantidad de hierro en el producto, esperando igualmente una buena estabilidad térmica y propiedades de brillantez aceptables. Por lo tanto, el pigmento de esta solicitud es una alternativa obvia para un técnico medio en la materia, no produce un efecto técnico inesperado o sorprendente y carece de nivel inventivo".

Con respecto a lo señalado por su Despacho mi representada desea señalar lo siguiente:

De acuerdo con el artículo 18 de la Decisión 486:

"Artículo 18.- Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica".

De lo anterior, es claro que para determinar si una invención es inventiva o no, el examinador debe determinar si la misma se deriva de manera obvia a partir del estado de la técnica.

El estado de la técnica es el conjunto de conocimientos técnicos dentro del campo de la invención que hayan sido publicados por cualquier medio, antes de la fecha de solicitud de la invención o de la prioridad reivindicada. A pesar de que esta búsqueda de

anterioridades se realiza a posteriori, es decir, tomando como punto de partida la invención y la forma como efectivamente se solucionó el problema técnico, al realizar la evaluación de nivel inventivo el examinador debe ponerse en el lugar del inventor al momento de realizar la invención junto con los conocimientos técnicos existentes al momento de la solicitud con el fin de entender el esfuerzo y análisis que dicho inventor requirió para resolver el problema técnico planteado. Lo anterior, por cuanto si la invención es analizada con los avances tecnológicos hoy conocidos y adicionalmente se toma como punto de partida la forma como efectivamente se solucionó el problema técnico, la invención en todos los casos le resultará obvia y evidente.

De otro lado, se debe tener en cuenta el alcance de las palabras obvio y evidente, y cómo estas deben ser tenidas en cuenta al momento que el técnico medio hace el examen de nivel inventivo.

Según la jurisprudencia del Tribunal, es obvio "aquello que salta a la vista de manera clara y directa; lo "que se encuentra o pone delante de los ojos, muy claro o que no tiene dificultad"". ¹

Por otro lado, el Tribunal define aquello que es evidente como "la certeza clara y manifiesta de lo que no se puede dudar; cierto, claro, patente y sin la menor duda". ²

Así entonces, es posible concluir que para ser pertinentes en la evaluación de nivel inventivo de la presente invención, los documentos citados deberían revelar sugerencias y enseñanzas claras para el técnico en la materia que lo lleven a obtenerla. Para este fin, el Señor Examinador debe examinar si, de conformidad con dichos documentos (el estado de la técnica más próximo), una persona versada en la materia habría o no propuesto las características técnicas que distinguen la invención reivindicada y que permiten alcanzar los resultados obtenidos por dicha invención.

Teniendo en cuenta el anterior, podemos concluir que una invención no se considera obvia u evidente y por tanto cumple con el requisito de nivel inventivo cuando la misma haya resultado a través de estudio y experimentación (investigación) y constituya un adelanto tecnológico, materializado en un resultado inesperado (mejorado) y además no evidente para alguien del oficio.

Ahora bien, con el fin de demostrar que los argumentos esgrimidos por el Señor Examinador no resultan de recibo en el presente caso, toda vez que sus conclusiones no son adecuadas frente a la metodología que debe adelantarse para determinar el nivel inventivo de una solicitud de patente, mi representada desea poner de presente lo siguiente:

¹ Proceso No. 192-IP-2005. Tribunal de Justicia de la Comunidad Andina.

² Ibídem.

El problema técnico planteado en la presente solicitud es la necesidad de pigmentos colorantes estables que sean mas brillantes y amarillos que los pigmentos de ferrita estables conocidos en el arte previo. Este problema es el que precisamente soluciona la presente solicitud toda vez que proporciona pigmentos colorantes de ferrita de cinc, brillantes, amarillos, con mejor estabilidad a la reducción el emplear un contenido de óxido de hierro entre 63,4% y 66,4% y un contenido de litio entre 0.08% hasta 0.8%.

Ahora bien, el documento D1 se refiere a pigmentos colorantes de ferritas de cinc, en los cuales el contenido de goetita y óxido de cinc no conducen a obtener una ferrita de cinc $ZnFe_2O_4$ con una composición estequiométrica. En efecto, las ferritas de cinc de acuerdo con D1 (ver ejemplos 1 a 5) tienen un contenido de óxido de hierro (Fe_2O_3) de aproximadamente 67.5% en peso. Por lo tanto, D1 divulga ferritas de cinc con un contenido en exceso de óxido hierro (de ahora en adelante llamadas ferritas de cinc sobre esteoquiométricas), es decir, con contenidos de óxido de hierro (Fe_2O_3) por encima de 66.6%. De otro lado, el documento D1 revela ferritas de cinc con un contenido de litio entre 0.01 a 0.5% en peso, que se superpone al intervalo de concentración de litio de los pigmentos colorantes revelados en la nueva reivindicación 1 de la presente solicitud.

De modo que, la diferencia entre la presente solicitud y D1 radica en que el contenido de óxido de hierro (Fe_2O_3) de los pigmentos colorantes de la presente solicitud es menor a 66.6% dando a lugar a una ferrita de cinc con deficiencia de hierro (sub estequiométrica) en combinación con litio en una proporción entre 0.08% y 0.8%. Esta diferencia permite un efecto técnico mejorado, toda vez que se obtienen pigmentos colorantes termoestables a la reducción en sistemas HDPE y que adicionalmente son más brillantes y amarillos en comparación con los pigmentos de ferrita ya conocidos en el estado del arte.

De otro lado, vale la pena resaltar que en los pigmentos colorantes de ferrita de cinc con un exceso de óxido de hierro (ferritas de cinc sobre esteoquiométricas) tales como las reveladas en D1 se observa lo siguiente:

- Un dopaje con cantidades entre 0.05% a 0.2% de litio permiten la obtención de ferritas de cinc color amarillo-café (ver columna 3, líneas 32-33 de D1).
- Un dopaje con cantidades más altas de litio permite un cambio de color a café oscuro de acuerdo con D1 (ver columna 2, líneas 24-25).

Sin embargo, con la presente solicitud se encontró de manera sorprendente que los pigmentos colorantes de ferrita de cinc que emplean un contenido deficiente de hierro son más brillantes y amarillos, resultando en valores mayores de L^* y b^* , en comparación con óxidos de zinc estequiométricos que no contienen litio o ferritas

de cinc sobre-estequiométricas que contienen litio (ver tabla 1 de la descripción).

Adicionalmente, vale la pena resaltar que los pigmentos colorantes de la presente solicitud (ver ejemplos 1 y 2) presentan valores 1.9 veces mayores de L*Cielab y 2.1 veces mayores de b* en comparación con aquellos obtenidos por los colorantes de D1 y adicionalmente presentan una mayor termoestabilidad a 260°C y 300°C (comparar ejemplos de D1 con aquellos revelados en la presente solicitud).

Así entonces, debido a las diferencias entre los pigmentos colorantes de la presente solicitud y los revelados en D1 y en particular, teniendo en cuenta que D1 enseña pigmentos colorantes con cantidades en exceso de óxido de hierro (sobreestequiométricas) en contraste con la presente invención enseña el uso de cantidades deficientes de óxido de hierro (subestequiométricas), es claro que a partir de D1 no era posible para un técnico medio obtener de manera obvia y/o evidente los pigmentos acá reivindicados ya que en dicho documento no se enseña ni se sugiere reducir la cantidad de óxido de hierro y emplear el mismo en proporciones sub estequiométricas y/o la mejor estabilidad a la reducción, brillantez y color amarillo que se podría obtener al realizar esta modificación.

En efecto, respetuosamente ponemos de presente a su Despacho que dicho documento no es una anterioridad válida capaz de afectar el nivel inventivo de la presente invención, ya que no resuelve el mismo problema técnico que resuelve la presente invención y los pigmentos allí revelados presentan diferentes propiedades en comparación con los pigmentos divulgados en la presente solicitud, i.e. colores más opacos y de color café o café-amarillo.

Así entonces, teniendo en cuenta que las enseñanzas de la anterioridad citada por su Despacho no llevan a un técnico versado en la materia a obtener la presente invención ya que no revela o enseña las características técnicas esenciales relacionadas con la misma (contenido de óxido de hierro), tal como acá es reivindicada, y/o que los pigmentos acá reivindicados presentaría un color más amarillo, brillante y una mayor estabilidad a la reducción en comparación con ferritas de cinc ya conocidas en el arte previo, tal y como se describe en la descripción de la presente solicitud, es claro que a partir de dicho documento no era posible para un técnico medio obtener de manera obvia y/o evidente los pigmentos colorantes acá reivindicados. Lo anterior si se tiene en cuenta que para el estudio de nivel inventivo el Examinador no puede adoptar la posición de un inventor y que además no puede partir de la solución dada sino simplemente de lo que expresamente revelen el o los documentos más cercanos del estado del arte, que en el presente caso es D1.

De tal manera que, es claro que la presente solicitud de patente cumple con el requisito de nivel inventivo por cuanto la misma se obtiene como resultado de un trabajo de investigación y constituye un adelanto tecnológico toda vez que responde a una necesidad permanente y aun insatisfecha.

5. Así entonces, puesto que con los argumentos presentados a favor de la patentabilidad (nivel inventivo) de la presente solicitud de patente se han atendido a cabalidad las objeciones realizadas por su Despacho en su Examen de fondo, respetuosamente solicito que el Despacho tenga por cumplidos tal requisito y proceda con la concesión de la patente.

6. Anexos:

- Nuevo pliego reivindicatorio conformado por 3 reivindicaciones.
- Formulario para modificaciones.

Señor Director,


LUZ CLEMENCIA DE PAÉZ
C.C. N° 35.456.344
T.P.A. No. 23.555

COLO-14984-801-001-8
MGM\MGM\ID-190286\WPC14984
No. M-2011-190286\MGM



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Espacio reservado para el adhesivo de radicación

FORMULARIO UNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES

1

SOLICITUD DE:

☐

Corrección de Error Material

☒

Modificación a una solicitud

2

SOLICITANTE

Nombre: LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
Sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania.

Dirección: 51369 Leverkusen,
Alemania

Domicilio: Leverkusen,
Alemania

Teléfono: 546 09 70 **Fax:** 249 40 70
E-mail: clientes@cavelier.com

IDENTIFICACION

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐

Número: _____

3

REPRESENTANTE O APODERADO

Nombre: LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35

Teléfono: 347 36 11

Fax: 211 86 50

E-mail: clientes@cavelier.com

Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 35.456.344 T. P. 23.555

4

Número de expediente: 06.006.801

5

Descripción de la corrección o modificación solicitada:

Presento nuevos capítulos descriptivo y reivindicatorio compuesto por 3 reivindicaciones con el fin de superar las objeciones hechas por Su Despacho a la presente solicitud de patente y pido respetuosamente que el examen de patentabilidad sea realizado sobre estas nuevas reivindicaciones Presentadas.

6

Comprobante de pago No. _____ **Fecha:** _____

7

Anexos

- ☐ Comprobante de pago de la tasa por \$118.000, por concepto de modificaciones.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por
- ☐ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.

8

NOMBRE: LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

FIRMA: Luz Clemencia de Páez

C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P.A. 23.555

MGM

PIGMENTOS COLORANTES DE FERRITA DE CINCO ESTABLES A LA REDUCCIÓN,
PROCEDIMIENTO PARA SU PREPARACIÓN ASÍ COMO SU USO

La presente invención se refiere a pigmentos colorantes de ferrita de cinc, a un procedimiento para su preparación así como a su uso. En particular, esta invención se refiere a pigmentos colorantes de ferrita de cinc brillante de color amarillo, con mejor estabilidad a la reducción.

Los pigmentos de ferrita de cinc se usan para aplicaciones industriales.

Según cada composición estequiométrica, aditivos, tamaños de partícula, forma cristalina y propiedades de superficie se puede usar la ferrita de cinc que cristaliza en retículas de espinela como material de partida para materiales magnéticos blandos, como protección contra la corrosión o como pigmento colorante.

No se han dado a conocer pigmentos de colorantes ferromagnéticos como pigmentos "pardos" en el campo lingüístico anglosajón.

En el documento US 3.832.455 A1 se describe la preparación de pigmentos de ferrita de cinc. Se filtra un precipitado de hidróxido de óxido de hierro a partir de solución de sulfato de hierro (II) sobre óxido de cinc o carbonato de cinc empleando valores de pH de 5 a 6 y temperaturas de 49 a 52° C; se lava el sólido, se seca y se calcina.

Según el documento US 2.904.395 A1 los pigmentos de ferrita de cinc se preparan mediante precipitación conjunta a partir de las soluciones que contienen hierro y cinc con filtración, lavado, secado y calcinación o también mediante calcinación de una mezcla de hidróxido de óxido de hierro y óxido de cinc obtenida en suspensión acuosa. La calcinación se realiza a temperaturas de hasta 1.000° C adicionando catalizadores, tales como ácido clorhídrico o cloruro de cinc.

El documento US 4.222.790 A1 describe que se puede mejorar el procedimiento de calcinación para la preparación de ferrita de cinc o magnesio, si se añade un silicato de metal alcalino a la mezcla. Como agente de floculación para la filtración se puede añadir sulfato de aluminio.

La adición de compuestos que forman Al_2O_3 y P_2O_3 en la calcinación de pigmentos de ferrita de cinc de color puro y libres de cloruro se describe en el documento DE 31 36 279 A1.

También se usan pigmentos de ferrita de cinc como pigmentos colorantes para la industria de colorantes.

Según el documento EP 154919 A1, se pueden obtener pigmentos colorantes de ferrita de cinc de color puro sin aditivos usando α -FeOOH aciculares con un tamaño de partícula y de superficie

determinado y óxido de cinc de superficie determinada. "Color puro" o también colores "saturados" son los colores del espectro puros. Con el término "matiz de color" se entiende la desaturación de los colores, también conocido como desaturación, hasta que se
5 llega a blanco puro (véase, por ejemplo, "Vom Punkt zum Bild", F. Bestenreiner, editorial Wichmann 1988, ISBN 3-87907-164-0 página 61). Por tanto son deseables pigmentos de colorantes de color puro, ya que estos facilitan a los usuarios finales la mejor percepción de color de la probeta coloreada.

10 En el documento JP 57011829 A se añade óxido de titanio para la preparación de pigmentos de colorantes de ferrita de cinc amarillos termoestables. Termoestable significa que estos pigmentos se pueden usar en aplicaciones a temperaturas elevadas en ambiente inerte u oxidante (por ejemplo, aplicaciones en
15 cerámica) con poco perjuicio del efecto colorante y solo con un pequeño cambio de la tonalidad.

En T. C. Patton, Pigment Handbook, volumen 1, Properties and Economics, páginas 347 y 348, John Wiley & Sons, Nueva York 1973, se describe en general los pigmentos colorantes de ferrita de cinc
20 obtenidos.

Debido a que los pigmentos de colorantes de ferrita de cinc anteriormente mencionados se caracterizan por sobresalientes resistencias a la luz y la climatología así como por su elevada termoresistencia en un ambiente oxidante, como por ejemplo aire o
25 cerámicas, se usan estos también en lugar de mezclas menos termoresistentes de óxido de hierro amarillo y óxido de hierro rojo. Por tanto, se ha encontrado aplicación para los pigmentos de colorantes de ferrita de cinc del estado de la técnica en la coloración de áridos, ladrillos, esmaltes, vidriados cerámicos,
30 pinturas de secado al horno y plásticos, especialmente en aplicaciones de templado a temperatura elevada inerte u oxidante.

Aunque los pigmentos colorantes de ferrita de cinc anteriormente mencionados se preparan a temperaturas elevadas por encima de los 700° C, en distintos ambientes, se presentan cambio
35 de color de distinta intensidad especialmente en la coloración de materiales orgánicos. Por tanto con frecuencia estos ya no se pueden considerar en estos sistemas como estables a la reducción. De este modo se muestra en la coloración de plásticos como HPDE, cuya tonalidad se ha de oscurecer, que los tonos turbios se llegan
40 a aclarar a partir de temperaturas alrededor de los 250° C, de modo que ya no tiene sentido una coloración con pigmentos de colorantes de ferrita de cinc. Esto es así, especialmente en la coloración de plásticos que requieren altas temperaturas de procesamiento como, por ejemplo, poliamidas o plásticos ABS. Este
45 cambio de color, que se caracteriza por el valor ΔE^* , es provocado por el ambiente reductor en el plástico fundido toda vez que los

pigmentos colorantes de ferrita de cinc no son suficientemente estables a la reducción. La estabilidad a la reducción en el sentido de la solicitud significa que el cambio de color ΔE^* de la probeta de HDPE es como máximo de 0,7 unidades cuando se aumenta la temperatura de incorporación de 200° C hasta 300° C.

"HDPE" es una designación abreviada (derivada según la norma DIN 7728, T1. 1, de Enero de 1988, de la designación inglesa "high density polyethylene") del polietileno preparado a baja presión y de alta densidad. En lugar de la designación abreviada HDPE, hoy en día se usa de forma creciente la abreviatura PE-HD. Además del HDPE convencional con masas molares por debajo de 300000 g/mol, se encuentran en el mercado para fines especiales polietileno de alto peso molecular de alta densidad, que se designan como HMW-HDPE de "alto peso molecular" ($4 \cdot 10^4 < MR < 3 \cdot 10^5$), de "peso molecular extra alto" ($5 \cdot 10^5 < MR < 1,5 \cdot 10^6$) y UHMW-PE de "peso molecular ultra alto" ($MR > 3,1 \cdot 10^6$) (Römpf Lexikon Chemie - versión 2.0, Stuttgart/Nueva York: editorial Georg Thieme 1999).

El documento DE 3819626 A1 describe la preparación de pigmentos de colorantes de ferrita de cinc estables a la reducción, un procedimiento para su preparación así como su uso. Mediante la adición de un compuesto de litio a una mezcla inicial de óxido de cinc y óxido de hierro se preparan pigmentos colorantes de ferrita de cinc, que contienen litio. Estos pigmentos de colorantes de ferrita de cinc muestran un cambio de color ΔE^* en HDPE según las normas DIN 53772 y DIN 6174 de 2,8 en las muestras que se prepararon a 260° C y a la temperatura de ensayo de referencia más baja posible (= 200° C). Las temperaturas de procesamiento de 300° C dieron un valor ΔE^* de 5,0 unidades. Sin embargo, es desventajoso que estos pigmentos de colorantes de ferrita de cinc sean demasiados oscuros. Sin embargo, cuando se preparan pigmentos de ferritas de cinc estequiométricas, estos pigmentos son por lo menos 1,5 unidades CIELAB para L^* (medido según la norma DIN 6174 en probetas de HDPE, donde las probetas se procesaron según la norma DIN 53772) más oscuros en brillo y en cuanto a posición de color en el diagrama cromático aproximadamente dos unidades CIELAB más azules (caracterizado por un valor b^* inferior en el sistema de color CIELAB) que los pigmentos de colorantes de ferrita de cinc no dopados.

El objetivo de la presente invención es proporcionar pigmentos de colorantes de ferrita de cinc que tengan buena estabilidad a la reducción, que sean más brillantes y amarillos que los pigmentos de colorantes de ferrita de cinc estables a la reducción ya conocidos en el estado de la técnica.

Este objetivo se consiguió mediante pigmentos de colorantes de ferrita de cinc con un contenido en hierro $\leq 66,4\%$ en peso y un contenido en litio de al menos 0,08% en peso. Los procedimientos

para la determinación del contenido en hierro y litio se dan en los ejemplos.

Según el estado de la técnica, se admite la composición estequiométrica de los pigmentos de colorantes de ferrita de cinc con un contenido en hierro de 66,6% en peso como la composición óptima en relación al color. Sin embargo si los pigmentos de colorantes de ferrita de cinc son dopados con un contenido en hierro de 66,6% en peso con iones de litio, se alcanza una mejora de la estabilidad a la reducción, pero también un empeoramiento de la coloración.

Pero si el contenido en hierro se reduce por debajo de 66,6% en peso, se obtiene una ferrita de cinc pobre en hierro y por tanto subestequiométrica. Sin embargo, resulta de forma sorprendente que la posición del color en el diagrama cromático aumenta por el dopado con al menos 0,08% en peso de litio en al menos 1,5 unidades CIELAB en cuanto a brillo L^* y en valor de amarillo b^* respectivamente.

Los pigmentos colorantes de ferrita de cinc muestran preferiblemente en la coloración en HDPE un cambio de color ΔE^* según las normas DIN 53772 y DIN 6174 a 300° C < 4,0, preferiblemente < 3,0. El procedimiento para la medida del cambio de color ΔE^* se da en los ejemplos.

Los pigmentos colorantes de ferrita de cinc muestran preferiblemente en la coloración de HDPE un cambio de color ΔE^* según las normas DIN 53772 y DIN 6174 a 260° C menores a 3,0, preferiblemente menores a 2,4.

Los pigmentos colorantes de ferrita de cinc muestran preferiblemente un valor L^* en unidades CIELAB, medido según la norma DIN 6174, en probetas de HDPE, donde las probetas se procesaron según la norma DIN 53772, > 51, preferiblemente > 52. El procedimiento para la medida del valor L^* se da en los ejemplos.

Los pigmentos colorantes de ferrita de cinc muestran preferiblemente un valor b^* en unidades CIELAB, medido según la norma DIN 6174, en probetas de HDPE, donde las probetas se procesaron según la norma DIN 53772, > 34, preferiblemente > 35. El procedimiento para la medida del valor b^* se da en los ejemplos.

La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de pigmentos colorantes de ferrita de cinc, caracterizado porque a una mezcla, solución o suspensión de materia prima que contiene o da lugar a una mezcla de partida de óxido de cinc y óxido de hierro correspondiente a la composición de los pigmentos colorantes de ferrita de cinc, se añade

a) bien antes o durante la calcinación, uno o varios compuestos de litio

b) o después de la calcinación, uno o varios compuestos de litio y a continuación se calcina de nuevo

o una combinación de a) y b), de modo que tras la calcinación están contenidos de 0,08 a 0,8% en peso de litio en el pigmento colorante de ferrita de cinc y se encuentra un contenido en hierro $\leq 66,4\%$ en peso.

Como compuestos de litio se pueden usar en el marco de la preparación de pigmentos colorantes de ferrita de cinc estables a la reducción de acuerdo con la invención preferiblemente carbonato de litio, fluoruro de litio, cloruro de litio, óxido de litio, hidróxido de litio, sulfato de litio, nitrato de litio, fosfato de litio, silicato de litio, titanato de litio, circonato de litio, ferrita de litio, cincato de litio, borato de litio, aluminato de litio, estannato de litio, aluminosilicato de litio, así como otras sales de litio generalmente conocidas o compuestos que contienen sal de litio.

Por motivos prácticos se usan en mezclas secas preferiblemente carbonato de litio, más preferiblemente compuestos de litio difícilmente solubles en suspensiones que se van a filtrar. También se pueden usar preferiblemente minerales que contienen litio natural. Igualmente es posible la adición de compuestos orgánicos de litio.

Una ventaja sustancial del procedimiento de acuerdo con la invención es la disminución de la temperatura de calcinación en 50 a 100° C mediante la baja adición de compuestos de litio. Esto es también una ventaja ecológica ya que se puede ahorrar energía para la generación de la temperatura de reacción necesaria para la reacción.

La invención se refiere además al uso de los pigmentos de colorantes de ferrita de cinc para la coloración de productos de la industria de colorantes, pinturas, recubrimientos, materiales de construcción, plásticos y papel, en alimentos, en pinturas de secado al horno o Coil-Coat, en granos de arenas, ladrillos, esmaltes y cerámica vidriada y en productos de la industria farmacéutica, preferiblemente en comprimidos.

La estabilidad a la reducción requerida en la coloración de plásticos (HDPE) se da para todos los pigmentos de ferrita de cinc con un contenido en hierro $\leq 66,4\%$ en peso. Por lo tanto, los pigmentos de colorantes de ferrita de cinc de acuerdo con la invención se pueden usar de forma más efectiva en la industria de procesamiento de plásticos en comparación con los pigmentos de colorantes de ferrita de cinc ya conocidos en el estado de la técnica. Los pigmentos de colorantes de ferrita de cinc de acuerdo con la invención son adecuados especialmente para la coloración en poliamida o plásticos ABS. Al emplear mayores contenidos en litio en la ferrita de cinc se da lugar a un cambio sorprendentemente

bajo de la tonalidad del pigmento a tonalidades pardas más oscuras, lo que hace que el proceso de preparación sea claramente más estable y con ello presente ventajas económicas y ecológicas frente al estado de la técnica.

5 El objeto de la presente invención no resulta únicamente del objeto de las reivindicaciones de patente individuales, sino también de la combinación de las reivindicaciones individuales entre sí. Igualmente es válido para todos los parámetros dados a conocer en la descripción y sus combinaciones discrecionales.

10 Se aclara más detalladamente la invención a partir de los siguientes ejemplos, sin que con los mismos se limite la invención.

Ejemplos

I. Descripción de los procedimientos de medida usados

15 A. Determinación del contenido en hierro

El contenido en hierro se midió tras la digestión ácida y valoración potenciométrica según "Taschenatlas der Analytik", G. Schwedt, editorial Thieme 1996, ISBN 3-527-30870-9 página 50 ff. El procedimiento de medida tiene una precisión de $\pm 0,24\%$ en peso.

20 B. Determinación del contenido en litio

Se determinó el contenido en litio mediante espectroscopia de emisión atómica (véase, por ejemplo, "Taschenatlas der Analytik", G. Schwedt, editorial Thieme 1996, ISBN 3-527-30870-9 página 94 y siguientes). El procedimiento de medida tiene una precisión de $\pm 0,001\%$ en peso.

25 C. Estabilidad a la reducción / cambio de color

La medida del cambio de color en un ambiente reductor ("estabilidad a la reducción") se realiza en HDPE según la norma DIN 53772 de Septiembre de 1981 mediante pigmentación al 1% en HDPE, en donde se determina la variación de color de la probeta con el aumento de la temperatura de incorporación en comparación con la temperatura de ensayo más baja posible de 200° C. Se determina el ΔE^* de las muestras, que se prepararon a temperaturas de incorporación en el HDPE de 300° C, 260° C y 200° C (200° C = temperatura de ensayo más baja posible = referencia), según la norma DIN 6174 de Enero de 1979.

Se usó un espectrofotómetro ("instrumento colorimétrico") con la geometría de medida d/8 sin trampa antibrillante. Esta geometría de medida se describe en la norma ISO 7724/2-1984 (E), punto 4.1.1, en la norma DIN 5033 parte 7 (Julio de 1982), punto 3.2.4 y en la norma DIN 53236 (Enero de 1983), punto 7.1.1.

Se usó un instrumento de medida SPECTRAFLASH FF 600+- (Datacolor International Corp., Estados Unidos). El instrumento colorimétrico se calibró frente a un patrón de trabajo blanco, de cerámica, como se describe en la norma ISO 7724/2-1984 (E) punto 8.3 del año 1984. Los datos de reflexión del patrón de trabajo

frente a un cuerpo blanco mate ideal se archivan en el instrumento medidor de colores de modo que tras la calibración con el patrón de trabajo blanco todas las medidas de color se refieren al cuerpo blanco mate ideal. La calibración del punto negro se llevó a cabo con un cuerpo hueco negro del fabricante del instrumento colorimétrico.

D. Medida del color - medida de los valores L^* y b^*

El resultado de la medida del color es un espectro de reflexión. Para el cálculo de magnitudes colorimétricas no interviene el tipo de luz en el que tuvo lugar la medida (excepto en muestras fluorescentes). A partir del espectro de reflexión se puede calcular cada magnitud colorimétrica discrecional.

Las magnitudes colorimétricas en este caso de probetas usadas se calculan según la norma DIN 6174 de Enero de 1979 (valores CIELAB). Entre otros se estiman los valores de color " L^* " y " b^* " según la norma DIN 6174. Para la percepción de color es válido que: cuanto más positivo sea b^* , más matiz amarillo está la probeta y cuanto mayor es L^* , más brillante es la percepción de color de la probeta.

Las probetas se procesaron en HDPE según la norma DIN 53772 de Septiembre de 1981 (puntos 2 a 9.2).

Se desconecta una trampa antibrillante que eventualmente esté presente. La temperatura del instrumento colorimétrico y de la muestra fue de aproximadamente $25^{\circ} \text{C} \pm 5^{\circ} \text{C}$.

II. Ejemplos

A. Ejemplo 1

Se filtran 783 g de una suspensión acuosa homogenizada, que contiene 45 g de goetita y 23,7 g de óxido de cinc (con 99,8% en peso de ZnO) en la torta del filtro, que contiene aproximadamente 32% en peso de sólido seco, se le adicionan 0,73 g de carbonato de litio, se mezcla en un equipo de mezcla correspondiente y se calcina a 850°C aproximadamente durante 30 minutos. Después del enfriamiento se muele el clínquer que contiene 0,2% en peso de litio. Se obtiene un pigmento amarillo oscuro, brillante-luminoso. El análisis del clínquer dio tras digestión ácida y valoración potenciométrica un contenido en hierro del 63,8%.

En el ensayo del pigmento obtenido en cuanto a estabilidad frente a la reducción/cambio de color:

- se procesa una probeta. A este respecto se incorporó una pigmentación del 1% en peso en HDPE según la norma DIN 53772 de Septiembre de 1981 en un extrusor de doble husillo y en el equipo "Arburg".
- el cambio de color se midió según la norma DIN 6174 de Enero de 1979. A este respecto se midió un cambio de color de 0,6 unidades de ΔE^* en las muestras, que se prepararon a 260°C y a la temperatura de ensayo más baja posible ($= 200^{\circ} \text{C}$)

como referencia. A la temperatura de procesamiento de 300° C resultaron 1,6 unidades de ΔE^* . La posición del color en el diagrama cromático del producto dio a una temperatura de incorporación de 200° C un brillo L^* de 52,5 unidades CIELAB y un matiz amarillo b^* de 36,1 unidades CIELAB.

B. Ejemplo 1 - comparativo

De forma análoga al ejemplo 1, pero sin adición de litio se encontraron las siguientes propiedades:

En el ensayo del pigmento obtenido en cuanto a estabilidad frente a la reducción/cambio de color:

- se procesa una probeta. A este respecto se incorporó una pigmentación del 1% en peso en HDPE según la norma DIN 53772 de Septiembre de 1981 en un extrusor de doble husillo y en el equipo "Arburg".
- el cambio de color se midió según la norma DIN 6174 de Enero de 1979. A este respecto se midió un cambio de color de 0,6 unidades de ΔE^* en las muestras, que se prepararon a 260° C y a la temperatura de ensayo más baja posible (= 200° C) como referencia. A las temperatura de procesamiento de 300° C resultaron 1,6 unidades de ΔE^* . La posición del color en el diagrama cromático del producto dio a una temperatura de incorporación de 200° C un brillo L^* de 50,8 unidades CIELAB y un matiz amarillo b^* de 33,3 unidades CIELAB.

C. Ejemplo 2

Se filtran 783 g de una suspensión acuosa homogenizada, que contiene 45 g de goetita y 23,7 g de óxido de cinc (con 99,8% en peso de ZnO), a la torta del filtro, que contiene aproximadamente 32% en peso de sólido seco, se le adicionan 1,46 g de carbonato de litio, se mezcla íntimamente en un equipo de mezcla y se calcina a 850° C aproximadamente durante 30 minutos. Después del enfriamiento se muele el clínquer que contiene 0,4% en peso de litio. Se obtiene un pigmento amarillo oscuro, brillante-luminoso. El análisis del clínquer dio luego de la digestión ácida y la valoración potenciométrica un contenido en hierro del 63,4%.

En el ensayo del pigmento obtenido en cuanto a estabilidad frente a la reducción/cambio de color:

- se procesa una probeta. A este respecto se incorporó una pigmentación del 1% en peso en HDPE según la norma DIN 53772 de Septiembre de 1981 en un extrusor de doble husillo y en el equipo "Arburg".
- el cambio de color se midió según la norma DIN 6174 de Enero de 1979. A este respecto se midió un cambio de color de 1,0 unidades de ΔE^* en las muestras, que se prepararon a 260° C y a la temperatura de ensayo más baja posible (= 200° C) como referencia. A las temperatura de procesamiento de 300° C resultaron 2,4 unidades de ΔE^* . La posición del color en

el diagrama cromático del producto a una temperatura de incorporación de 200° C se obtuvo un brillo L* de 52,4 unidades CIELAB y un matiz amarillo b* de 35,8 unidades CIELAB.

5 D. **Ejemplo comparativo 3**

Se filtran 783 g de una suspensión acuosa homogenizada, que contiene 45 g de goetita y 20,7 g de óxido de cinc (con 99,8% en peso de ZnO), a la torta del filtro, que contiene aproximadamente 32% en peso de sólido seco, se le adicionan 0,7 g de carbonato de litio, se mezclan en un equipo de mezcla y se calcina a 850° C aproximadamente durante 30 minutos. Después del enfriamiento se muele el clínquer que contiene el 0,2% en peso de litio. Se obtiene un pigmento amarillo oscuro, brillante-luminoso. El análisis del clínquer dio luego de la digestión ácida y valoración potenciométrica un contenido en hierro del 67,3%.

En el ensayo del pigmento obtenido en cuanto a estabilidad frente a la reducción/cambio de color:

- se procesa una probeta. A este respecto se incorporó una pigmentación del 1% en peso en HDPE según la norma DIN 53772 de Septiembre de 1981 en un extrusor de doble husillo y en el equipo "Arburg".
- el cambio de color se midió según la norma DIN 6174 de Enero de 1979. A este respecto se midió un cambio de color de 2,5 unidades de ΔE^* en las muestras, que se prepararon a 260° C y a la temperatura de ensayo más baja posible (= 200° C) como referencia. A las temperatura de procesamiento de 300° C resultaron 4,1 unidades de ΔE^* . La posición del color en el diagrama cromático del producto dio a una temperatura de incorporación de 200° C un brillo L* de 50,5 unidades CIELAB y un matiz amarillo b* de 33,7 unidades CIELAB.

Tabla 1

	Contenido en hierro % en peso	Contenido en litio % en peso	ΔE^* a 260° C	ΔE^* a 300° C	Valor L* unidades CIELAB	Valor b* unidades CIELAB
Ejemplo 1	63,8	0,2	0,6	1,6	52,5	36,1
Ejemplo 1 - comparativo	64,3	< 0,001*	0,6	1,6	50,8*	33,3*
Ejemplo 2	63,4	0,4	1,0	2,4	52,4	35,8
Ejemplo 3 - comparativo	67,3*	0,2	2,5	4,1*	50,5*	33,7*
Bayferrox® 3950 de la compañía Bayer	66,7*	< 0,001*	10,3*	--	54,6	41,0
TAN® 10 de la compañía Mapico	66,8*	< 0,001*	5,9*	--	52,9	37,5

* = propiedad que no satisface los requerimientos.

REIVINDICACIONES

1. Pigmentos colorantes de ferrita de cinc caracterizados porque comprenden oxido de hierro Fe_2O_3 en un contenido entre 63,4% y 66,4% en peso y litio entre 0.08% y 0,8% en peso.

2. Pigmentos colorantes de ferrita de cinc de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizados porque comprenden oxido de hierro Fe_2O_3 en una cantidad entre 63,4% y 63,8% en peso.

3. Pigmentos colorantes de ferrita de cinc de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizados porque comprenden litio en una cantidad entre 0.2% y 0.8%.

MGM\MGM\ID-190287\WPC14984