



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 629**

51 Int. Cl.:
C01G 49/08 (2006.01)
C09C 1/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02000125 .1**
96 Fecha de presentación : **04.01.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1225154**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.07.2002**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de partículas de magnetita.**

30 Prioridad: **17.01.2001 DE 101 01 769**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.09.2011

73 Titular/es: **LANXESS DEUTSCHLAND GmbH**
51369 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Meisen, Ulrich**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 364 629 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

Procedimiento para la preparación de partículas de magnetita

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de partículas de magnetita.

5 Desde hace tiempo se conocen magnetitas particuladas que se preparan por un procedimiento de precipitación a partir de soluciones acuosas. En el documento US-A 802 928 ya se describe la preparación de magnetita mediante precipitación de sulfato de hierro (II) con un componente alcalino y posterior oxidación con aire. En numerosos otros documentos posteriores también se describe la preparación de magnetitas según el procedimiento de precipitación.

10 La preparación de magnetitas según el procedimiento de precipitación con adición de silicio se describe en el documento JP-A-51 044 298. Las magnetitas de precipitación puras sin adición de elementos extraños pueden prepararse discontinuamente según el documento DE-A 3 209 469 o continuamente según el documento DE-A 2 618 058. Normalmente se usa FeSO_4 como sal de hierro (II).

15 Sin embargo, para la preparación de una magnetita según el procedimiento de precipitación también es posible usar cualquier sal de hierro (II) soluble. Aquí se considera especialmente el uso de FeCl_2 como se describe en el documento DE-A 3 004 718. El uso de FeSO_4 o FeCl_2 tiene la ventaja de que ambas sustancias pueden comprarse muy económicamente en grandes cantidades como residuos de la industria transformadora de hierro. Como precipitantes también se consideran, además del hidróxido sódico más frecuentemente usado, CaO o CaCO_3 (documento DE-A 3 004 718), amoníaco (documento DE-A 2 460 493) o Na_2CO_3 , MgCO_3 o MgO (documento EP-A 0 187 331). Como oxidante se usa generalmente aire. Sin embargo, también se describen procedimientos para la oxidación con nitratos (documentos DD-A 216 040 y DD-A 284 478).

20 Las magnetitas se usaron inicialmente para la preparación de pinturas de cualquier tipo. La ventaja especial de las magnetitas en comparación con los colorantes orgánicos y el negro de humo consiste en su resistencia a la intemperie mucho mejor, de manera que las pinturas con magnetita también pueden aplicarse en exteriores.

Además, de buen grado se usan magnetitas de precipitación para teñir piezas moldeadas de hormigón como, por ejemplo, adoquines de pavimentación de hormigón o tejas de hormigón.

25 Desde hace algún tiempo también se usan magnetitas en la electrofotografía para la fabricación de tóneres. Para la fabricación de tóneres para fotocopiadoras con tóneres de un solo componente se usan preferiblemente magnetitas que se prepararon según el procedimiento de precipitación. El tóner magnético usado para esto debe presentar distintas propiedades. Con el desarrollo progresivo y la mejora de las fotocopiadoras e impresoras, los requisitos a los tóneres magnéticos y consecuentemente a la magnetita usada para ellos fueron cada vez mayores. La generación de impresoras más nueva alcanza una resolución de más de 400 dpi (puntos por pulgada), para lo que fue necesario el desarrollo de tóneres de partículas finas con distribución de tamaños de partícula muy estrecha. Esto tuvo como consecuencia que las magnetitas usadas para esto también debían presentar una distribución de tamaños de partícula muy estrecha. Además, se necesita un tamaño de partícula determinado de manera que se garantice una distribución homogénea de las partículas de magnetita en el tóner fabricado. Las propias magnetitas deben tener una resistencia eléctrica suficientemente alta para estabilizar la imagen latente durante la transferencia electrostática. Además, la fuerza coercitiva, la magnetización de saturación y sobre todo la magnetización remanente deben estar en la relación adecuada con las intensidades de campo que prevalecen en la máquina.

30 Las partículas de magnetita que son adecuadas para la fabricación de tóneres magnéticos se describen en los documentos EP 0 826 635 B1 y EP0 832 848 B1. El documento EP0 832 848 B1 describe magnetitas dopadas con el 0,1 al 5,0 % en peso de P o del 0,1 al 5,0 % en peso de Al. El documento EP 0 826 635 B1 describe magnetitas octaédricas con un diámetro medio del tamaño de partícula inferior a $0,6 \mu\text{m}$, una fuerza coercitiva de 40 a 100 Oe (a 10 KOe de campo de medición) y una resistencia eléctrica de más de $1 \times 10^4 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$. Estas partículas contienen preferiblemente los elementos Si, Al, Ti, Zr, Mn, Mg o Zn en cantidades del 0,5 al 4,5 % en peso. Los procedimientos para la preparación según los documentos EP 0 826 635 B1 y EP 0 832 848 1 son complejos ya que los elementos de dopaje deben introducirse en las cantidades adecuadas en una o varias etapas separadas.

45 El objetivo de la presente invención se basó en poner a disposición un procedimiento técnicamente especialmente sencillo y, por tanto, también rentable para la preparación de magnetitas con una fuerza coercitiva de 80 a 130 Oe (= 6,366 KA/m a 10,345 KA/m) y forma de partícula octaédrica para la fabricación de tóneres magnéticos.

50 Este objetivo pudo alcanzarse con el procedimiento según la invención: se encontró sorprendentemente que mediante la elevación de la relación de Fe (II) con respecto al componente alcalino a 0,38 a 0,44 a temperaturas de 50 a 100 °C, preferiblemente a 70 a 90 °C, y oxidación rápida (hasta el 50 % en moles de Fe (II)) se forma una magnetita que puede usarse para aplicaciones estándar en el sector de los tóneres. Debido a la alta velocidad de

oxidación, el procedimiento es especialmente rentable ya que las plantas pueden aprovecharse especialmente bien.

Estas magnetitas así obtenidas pueden usarse no sólo en tóneres magnéticos, sino que también se usan para teñir papel, plástico, barnices, fibras y hormigón y para el uso en pinturas.

Las magnetitas con una fuerza coercitiva de 80 a 130 Oe (= 6,366 KA/m a 10,345 KA/m) y forma de partícula octaédrica pueden obtenerse según el procedimiento según la invención

- a) disponiendo un componente alcalino en forma de una solución acuosa bajo gas protector,
- b) calentando el componente alcalino a una temperatura de 50 ° a 100 °C, preferiblemente a 70 ° a 90 °C,
- d) tratando la suspensión obtenida en c) con un oxidante de manera que se ajuste una velocidad de oxidación del 20 al 50 % en moles de Fe (II)/h hasta que esté presente un contenido de Fe (II) de más del 65 % en moles en el compuesto de hierro,
- e) añadiendo de nuevo después de la oxidación en d) un componente de Fe (II) en forma de una solución acuosa a la suspensión obtenida en d) en una cantidad tal que se obtenga una relación molar de Fe (II) usado en c) con respecto a un equivalente de componente alcalino usado total de 0,47 a 0,49,
- f) tratando de nuevo la suspensión obtenida en e) con un oxidante de manera que se ajuste una velocidad de oxidación del 20 al 50 % en moles de Fe (II)/h hasta que esté presente un contenido de Fe (II) de más del 65 % en moles en el compuesto de hierro y luego
- g) filtrando y lavando, secando y triturando el residuo.

Como componente alcalino puede usarse preferiblemente un hidróxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalinotérreo, un óxido de metal alcalinotérreo, un carbonato de metales alcalinos, MgCO₃ o amoníaco.

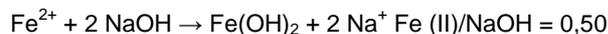
Como componente de hierro (II) se usa preferiblemente una sal de Fe (II) soluble en agua, con especial preferencia sulfato de hierro o dicloruro de hierro. Sin embargo, también es posible usar otros compuestos de Fe (II) solubles en agua, especialmente si éstos están a disposición a precios comparables.

Como oxidantes pueden usarse preferiblemente oxígeno atmosférico, oxígeno puro, H₂O₂, cloro, cloratos de metal alcalino (por ejemplo, NaOCl, NaClO₃, NaClO₄) o nitratos. Se prefieren especialmente oxígeno atmosférico, oxígeno puro, H₂O₂ o nitrato de sodio.

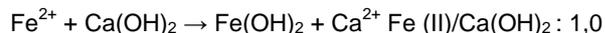
A continuación se explicará más detalladamente una forma de realización especialmente preferida del procedimiento según la invención:

Se dispone solución de sosa cáustica con un contenido de 300 g de NaOH por litro de agua en un tanque con agitación discontinuo con agitación y conducción de gas protector.

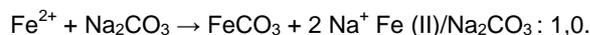
A continuación se calienta a una temperatura entre 50 y 100 °C, preferiblemente entre 70 y 90 °C. Si se alcanza esta temperatura, entonces se empieza con la dosificación del componente de Fe (II). El cálculo del componente de Fe (II) se realiza mediante la relación deseada de NaOH/Fe (II). Si, por ejemplo, se desea una relación de NaOH/Fe (II) de 0,55 y se disponen 100 moles de NaOH, entonces deben añadirse 100*0,55 = 55 moles del componente de Fe (II). El cálculo de la relación de hidróxido de metal alcalino/Fe (II) se basa en la ecuación



Si se usa un componente alcalino que reacciona en otra relación estequiométrica con el componente de Fe (II) con respecto a Fe(OH)₂ o FeCO₃, la relación debe alterarse correspondientemente. Este caso se produce, por ejemplo, en el uso de carbonatos o hidróxidos u óxidos de metales alcalinotérreos de manera que en estos casos resulta la siguiente ecuación:



o



La dosificación del componente de Fe (II) se realiza preferiblemente con una velocidad tal que no se produzca una caída de la temperatura. Después de finalizar la adición de la cantidad calculada del componente de Fe (II), dado el caso se calienta de nuevo a 50 a 100 °C. En muchos casos, la temperatura en b) y la temperatura en c) son idénticas, de manera que no es necesaria una etapa de calentamiento repetida en c). Si se alcanza la temperatura,

entonces se finaliza la aireación con gas protector y se empieza con la adición del oxidante. En el caso de una aireación con aire, el aire se alimenta mediante un dispositivo de aireación por debajo del agitador. La cantidad de aire introducida por hora asciende a entre 5 y 15 l/h por mol de Fe (II). En el uso de NaNO_3 , el oxidante se bombea como solución acuosa en el transcurso de 5 a 30 minutos. La cantidad necesaria a este respecto se calcula según:

$$5 \quad \text{NaNO}_3 \text{ [moles]} = \text{Fe (II) [moles]} * 0,67 * 1/8$$

Por lo tanto, para 100 moles de Fe (II) se necesitan 8,375 moles de NaNO_3 . El cálculo de los otros oxidantes se realiza correspondientemente a los equivalentes redox de los oxidantes respectivos. Debe tenerse en cuenta que como máximo sólo deben oxidarse el 66,6 % del Fe (II) para la preparación de magnetita.

10 La oxidación se finaliza preferiblemente cuando se ha alcanzado un contenido de Fe (II) de más del 65 % en moles. Esto puede constatarse por valoración redox.

15 A continuación de esta oxidación se añade una solución acuosa de un componente de Fe (II) hasta que se ajuste una relación de Fe (II)/componente alcalino de 0,47 a 0,49. Esta nueva adición de Fe (II) sirve para el aprovechamiento completo del componente alcalino dispuesto. Si no se realizara esta etapa, entonces una parte considerable del componente alcalino iría al agua residual, donde tendría que neutralizarse costosamente. Después se oxida de nuevo con una velocidad de hasta el 50 % en moles de Fe (II)/h hasta que se haya alcanzado un contenido de Fe (II) de más del 65 % en moles.

Después de terminar la segunda oxidación, el producto se filtra, se lava y se seca. Antes del secado, el producto puede tratarse posteriormente para mejorar la estabilidad térmica y la capacidad de dispersión. Para este fin se usa preferiblemente un polisiloxano o éster de Ti orgánico.

20 Se ajustan preferiblemente los siguientes parámetros:

- Componente alcalino: NaOH
- Componente de Fe: FeSO_4
- Temperatura de reacción: 80 a 90 °C
- $\text{FeSO}_4/\text{NaOH}$: 0,43 a 0,41
- 25 - Velocidad de oxidación del 35 al 50 % en moles de Fe (II)/h
- $\text{FeSO}_4/\text{NaOH}$ después de finalizar la primera oxidación: 0,48

Las magnetitas preparadas según el procedimiento según la invención o las magnetitas según la invención pueden usarse de forma especialmente ventajosa para la fabricación de tóneres, de tintas de imprenta y de pastas coloreadas para impresoras de chorro de tinta.

30 La medición de las propiedades de las magnetitas se realiza según los siguientes procedimientos:

1. Los valores tricromáticos se examinan mediante la preparación de un barniz:

35 3,2 g de magnetita se muelen en la microdesmembradora (30") con una esfera de ágata de 10 mm de diámetro. Luego se trituran 2,0 g del aglutinante Alkydal[®] F48 (Bayer AG, Leverkusen, DE), 0,1 g de la magnetita molida que va a examinarse y 1,0 g de TiO_2 (Bayertitan[®] R-FK2; Bayer AG, Leverkusen, DE) en una máquina de frotamiento de color de platos de la empresa Engelsmann con un diámetro de 250 mm (también llamada Muller).

40 Los valores tricromáticos L^* (luminosidad), a^* (dominante roja) y b^* (dominante azul) se determinan según DIN 55 986 con Dataflash 2000 (d/8°), el aparato A y el programa de evaluación CIELAB2 de 19/10/1989. El modo de proceder completo de la medición colorimétrica se describe detalladamente en el documento EP-A 0 911 370.

2. Los valores magnéticos (fuerza coercitiva, magnetización de saturación específica, magnetización remanente específica) se miden en el magnetómetro de la empresa Bayer a 5000 Oe de intensidad de campo (correspondiente a $397,9 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$).

3. La superficie BET se mide según DIN 66 131:

45 Mezcla de gases: 90 % de He, 10 % de N_2 ; temperatura de medición: 77,4 K);

Calentamiento a 140 °C, 60 minutos.

4. Análisis elemental para Si y Mn:

El Si se determina por análisis espectral mediante ICP-OES. El Mn se determina por espectroscopía de absorción atómica.

5 5. Análisis elemental para Fe (total), Fe (II) y Fe (III):

Determinaciones según DIN 55 913: el contenido de Fe (II) se determina mediante valoración con KMnO_4 mediante un Memotitrator (Mettler DL-70). El Fe (III) se determina análogamente con TiCl_3 . El contenido de hierro total se calcula a partir de los dos valores individuales y la pesada. La determinación de los contenidos de las dos soluciones de valoración se realiza diariamente.

10 6. Forma de partícula y tamaño de partícula:

Estimación del tamaño y la forma de partícula a partir de una imagen de microscopio de transmisión (TEM) a un aumento de 30.000 veces.

7. Análisis elemental para S:

El azufre se determina mediante ICP-OES.

15 8. Las porciones solubles en agua se determinan según ISO-EN 787, parte 3.

9. El valor de pH del polvo de magnetita se determina según ISO-EN 787, parte 9.

La invención se explicará más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

20 En un tanque con agitación de 30 litros de volumen útil se añadieron 7876 g de solución de sosa cáustica con un contenido de 300 g/l, lo que se corresponde con 46,67 moles de NaOH. Después de conectarse la aireación con nitrógeno y el agitador, la solución de sosa cáustica se calentó a 80 °C. En 45 minutos se bombearon 13.430 litros de solución de sulfato de hierro (II) con un contenido de 237,54 g/l, lo que se corresponde con 21 moles de Fe (II). La relación de $\text{FeSO}_4/\text{NaOH}$ ascendió a 0,45. Luego se paró la aireación con nitrógeno y se aireó con 200 l/h de aire por un anillo de aireación instalado debajo del agitador. La aireación se interrumpió después de alcanzarse un contenido de Fe (II) del 66 % en moles. Luego se aireó de nuevo con nitrógeno. A continuación se bombearon en 6 minutos 1100 ml de solución de FeSO_4 con 237,54 g de FeSO_4/l , lo que se corresponde con 1,72 moles de FeSO_4 . La relación de $\text{FeSO}_4/\text{NaOH}$ ascendió en ese momento de tiempo a 0,487. A continuación se oxidó con 200 l/h de aire hasta un contenido de Fe (III) del 66,8 % en moles.

30 La velocidad de oxidación ascendió al 28 % en moles de Fe (II)/h.

Después de finalizar la oxidación, la suspensión se filtró, se lavó meticulosamente con agua desmineralizada y se secó a 80 °C al aire. El polvo obtenido se molió en un molino de impacto.

La magnetita obtenida tenía las siguientes propiedades:

Luminosidad L*	: 60,1 CIELAB
a*	: -0,3 CIELAB
b*	: -6,8 CIELAB
Fuerza coercitiva	: v105 Oe = 8,355 kA/m
Magnetización de saturación específica	: 114,7 nT/m ³
Remanencia específica	: 24,1 nTm ³ /g
Tamaño de partícula	: 0,3 μm

Contenido de S	: 0,02 % en peso, determinado como SO ₃
Contenido de Mn	: 0,21 % en peso
Porciones solubles en agua	: 0,13 % en peso
Valor de pH DIN	: 8,2
Estabilidad a la temperatura	: 140 °C
Contenido de Fe (II)	: 29,1 % en moles
Forma de partícula	: Octaedro

Ejemplo 2

5 En un tanque con agitación de 100 m³ de volumen útil se añadieron 6.800 kg de NaOH como solución con un contenido de 300 g/l, lo que se corresponde con 170 kmoles de NaOH. Después de conectarse la aireación con nitrógeno y el agitador, la solución de sosa cáustica se calentó a 90 °C. En 22 minutos se bombearon 39,3 m³ de solución de sulfato de hierro (II) con un contenido de 269,57 g/l, lo que se corresponde con 69,74 kmoles de Fe (II). La relación de FeSO₄/NaOH ascendió a 0,41. Luego se paró la aireación con nitrógeno y se aireó con 475 m³/h de aire por un anillo de aireación instalado debajo del agitador. La aireación se interrumpió después de alcanzarse un contenido de Fe (II) del 67 % en moles. Luego se aireó de nuevo con nitrógeno. A continuación se bombearon en 10 minutos 5,9 m³ de solución de sulfato de hierro (II) con 269,57 g/l, lo que se corresponde con 10,47 kmoles de FeSO₄. La relación de FeSO₄/NaOH ascendió en ese momento de tiempo a 0,472. A continuación se oxidó más adelante con 475 m³/h de aire hasta un contenido de Fe (III) del 66,8 % en moles.

La velocidad de oxidación ascendió al 22 % en moles de Fe (II)/h.

15 Después de finalizar esta reacción, la suspensión se filtró, se lavó meticulosamente con agua desmineralizada y se secó por pulverización a 110 °C de temperatura del gas de escape. El polvo obtenido se molió en un molino de impacto.

La magnetita obtenida tenía las siguientes propiedades:

Luminosidad L*	: 60,9
a*	: -0,3
b*	: -6,6
Superficie BET	: 4,2 m ² /g
Fuerza coercitiva	: 110 Oe = 8,753 kA/m
Magnetización de saturación específica	: 109,3 nT/m ³
Remanencia específica	: 20,9 nTm ³ /g
Tamaño de partícula	: 0,4 μm
Contenido de S	: 0,09 % SO ₃
Contenido de Mn	: 0,24 %
Porciones solubles en agua	: 0,19 %
Valor de pH DIN	: 8,6
Contenido de Fe (II)	: 29,0 % en moles
Forma de partícula	: Octaedro

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de una magnetita con una fuerza coercitiva de 6,366 KA/m a 10,345 KA/m (= 80 a 130 Oe) y forma de partícula octaédrica, caracterizado porque

a) se dispone un componente alcalino en forma de una solución acuosa bajo gas protector,

5 b) el componente alcalino se calienta a una temperatura de 50 ° a 100 °C, preferiblemente a 70 ° a 90 °C,

c) se añade un componente de hierro (II) en forma de una solución acuosa en una cantidad tal que esté presente una relación molar de componente de Fe (II) con respecto a un componente de equivalente alcalino de 0,38 a 0,45, y manteniéndose la temperatura a 50 ° a 100 °C, preferiblemente a 70 ° a 90 °C,

10 d) la suspensión obtenida en c) se trata con un oxidante de manera tal que se ajusta una velocidad de oxidación del 20 al 50 % en moles de Fe (II)/h hasta que esté presente un contenido de Fe (II) de más del 65 % en moles en el compuesto de hierro,

e) después de la oxidación en d) se añade de nuevo un componente de Fe (II) en forma de una solución acuosa a la suspensión obtenida en d) en una cantidad tal que se obtenga una relación molar de Fe (II) usado en c) con respecto a un equivalente de componente alcalino usado total de 0,47 a 0,49,

15 f) la suspensión obtenida en e) se trata de nuevo con un oxidante de manera tal que se ajuste una velocidad de oxidación del 20 al 50 % en moles de Fe (II)/h hasta que esté presente un contenido de Fe (II) de más del 65 % en moles en el compuesto de hierro, y luego

g) se filtra y el residuo se lava, se seca y se tritura.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente alcalino se usa amoníaco, hidróxidos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalinotérreo, óxidos de metal alcalinotérreo o carbonatos de metal alcalino.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 2, caracterizado porque como componente de hierro (II) se usa sulfato de hierro o cloruro de hierro.

25 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como oxidante se usa oxígeno atmosférico, H₂O₂, cloro, cloratos de metal alcalino o nitrato.