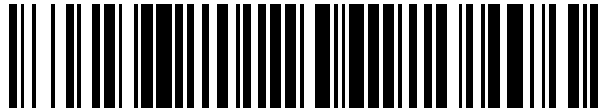


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 798**

51 Int. Cl.:

C09C 1/24 (2006.01)

C01G 49/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2004 E 04019673 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 1512726**

54 Título: **Procedimiento para la producción de pigmentos amarillos de óxido de hierro con CaCO₃ como agente de precipitación**

30 Prioridad:

03.09.2003 DE 10340501

28.10.2003 DE 10350278

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

11.12.2015

73 Titular/es:

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)

Kennedyplatz 1

50569 Köln, DE

72 Inventor/es:

MEISEN, ULRICH, DR.;

BRUNN, HORST, DR.;

VAN BONN, KARL-HEINZ, DR. y

FRIEDRICH, HOLGER, DR.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 553 798 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 producción de pigmentos amarillos de óxido de hierro con CaCO_3 como agente de precipitación

La presente invención se refiere a pigmentos amarillos de óxido de hierro así como a un procedimiento para su producción de acuerdo con el procedimiento de precipitación a partir de las materias primas cloruro de hierro (II) o sulfato de hierro (II) y carbonato de calcio y/o dolomita como agente de precipitación, así como a su uso como agentes colorantes y catalizadores heterogéneos.

Se conoce desde hace tiempo el procedimiento de precipitación para la producción de pigmentos amarillos de óxido de hierro. La implementación práctica de este procedimiento se describe por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Ed., Vol. A20, p. 297 y siguientes. Como materia prima se usa habitualmente sulfato de hierro (II), que se produce en el decapado de chapas de acero o en la producción de dióxido de titanio de acuerdo con el procedimiento de sulfato.

Sin embargo, en la industria del decapado, se ha observado una creciente tendencia desde hace años al uso de ácido clorhídrico como agente de decapado. El cloruro de hierro (II) resultante en este caso, debido a su pureza, es especialmente adecuado para la producción de amarillo de óxido de hierro. Además, para la producción de dióxido de titanio se usa a nivel mundial cada vez más el denominado procedimiento de cloruro. Por lo tanto, a partir de ambas fuentes se produce cada vez más soluciones que contienen cloruro de hierro (II), el cual debe convertirse tanto como sea posible en una sustancia de valor. Un procedimiento común para ello es el procedimiento de calcinación por pulverización, en el que el cloruro de hierro (II) o el cloruro de hierro (III) se someten a una hidrólisis oxidativa a altas temperaturas (normalmente a más de 1000 °C). Como productos finales se generan en este caso óxido de hierro, normalmente hematita y ácido clorhídrico, que se introduce como sustancia de valor deseada de nuevo en el proceso del decapado. Por regla general, el óxido de hierro obtenido generalmente es adecuado sin etapas de purificación adicionales para la producción de ferritas duras (imanes permanentes).

Si se producen ferritas blandas que se pueden magnetizar fácilmente a partir de óxidos de hierro de este tipo, la solución de cloruro de hierro debe someterse a operaciones de purificación adicionales, que encarecen claramente el procedimiento. Debido a las crecientes cantidades de cloruro de hierro que se encuentran disponibles fabricándose en gran parte con baja calidad, y que la capacidad de absorción del mercado de la ferrita es limitada, se busca una alternativa para la producción de una sustancia de valor a partir de estos cloruros de hierro. Una deposición directa o vertido marino de las soluciones de cloruro de hierro no es posible por motivos ecológicos.

En general $\alpha\text{-FeOOH}$ (amarillo de óxido de hierro) se produce a partir de sales de hierro (II) de acuerdo con el procedimiento de precipitación, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 2 455 158, o de acuerdo con el procedimiento de Penniman, tal como se describe en el documento US-A-1.368.748 y el documento US-A-1.327.061. En ambos procedimientos se produce en primer lugar un núcleo sobre el cual después, en una etapa posterior amplia, relativamente lenta, puede originarse más $\alpha\text{-FeOOH}$. Por regla general, FeCl_2 , a diferencia de FeSO_4 , no se aísla como sustancia cristalina, ya que tiene una solubilidad en agua mucho mayor que FeSO_4 . Por lo tanto, contamina mucho más que FeSO_4 , lo que puede resultar muy desventajoso en la producción de pigmentos.

De este modo se conoce que muchas soluciones de cloruro de hierro (II) procedentes del procedimiento decapado de acero no originan un núcleo de $\alpha\text{-FeOOH}$ puro acicular cuando se emplea el denominado procedimiento de núcleo ácido; véase para ello el documento EP-A-0 406 633, Ejemplo 1, donde únicamente podía producirse un polvo de color marrón. En diferentes casos, en lugar de $\alpha\text{-FeOOH}$, se obtiene $\beta\text{-FeOOH}$ en forma de agujas delgadas, muy largas. En la posterior formación del pigmento, dependiendo de la temperatura usada, el $\beta\text{-FeOOH}$ experimenta el rompimiento parcial en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Chambaere, D.G & De Grave; E.; Phys Chem Minerals; 12, (1985), 176-184). No es posible usar $\beta\text{-FeOOH}$ como material del núcleo para preparar pigmentos de $\alpha\text{-FeOOH}$. Sin embargo, a fin de que se pueda usar el FeCl_2 disponible y barato a partir de los baños de decapado de acero para preparar el núcleo de $\alpha\text{-FeOOH}$, se prefiere preparar el núcleo por medio de lo que se llama el procedimiento alcalino, tal como se describe, por ejemplo, en el documento US-A-2.558.304. Sin embargo, muy frecuentemente, los núcleos de este tipo llevan por lo tanto a valores de color que resultan un poco más claros. Véase para ello, por ejemplo, el documento EP-A 0 911 370 A1 (=DE 19746263 A1) valores de L^* de 62,0 a 64,0). Generalmente, para la precipitación en el caso de la síntesis del pigmento se utiliza un agente de precipitación alcalino. Habitualmente se usa para ello NaOH , Na_2CO_3 o amoníaco (documento EP-A 911 370 A1). Sorprendentemente, se descubrió que también puede utilizarse el CaCO_3 y/o dolomita como agente de precipitación, cuando se usa en forma finamente molida (tamaño de la partícula $< 90 \mu\text{m}$) como suspensión acuosa o como polvo.

Las soluciones industriales de cloruro de hierro (II) además contienen con frecuencia constituyentes orgánicos (por ejemplo, agentes auxiliares de decapado) y cantidades mayores de cationes polivalentes tal como Ti, Cr, Al, V y Si, que pueden tener un efecto perjudicial en el crecimiento del pigmento. Estos últimos pueden separarse mediante precipitación con un compuesto alcalino. Para ello véase, por ejemplo, el documento EP-A 0 911 370. La solución de cloruro de hierro que resulta de ello tiene un valor de pH de 2 a 4.

Por lo tanto, era el objetivo de la presente invención, producir un pigmento amarillo de óxido de hierro de acuerdo con el procedimiento de precipitación, que presente valores L* más oscuros y usen preferentemente la materia prima cloruro de hierro (II).

5 La invención se refiere a pigmentos de óxido de hierro con valores L*, a* y b*, medidos en tono puro de color de acuerdo con unidades CIELAB, de

10 L* = 58 a 62, preferentemente de 60 a 62,
a* = 7 a 13, preferentemente de 9 a 11, y
b* = 43 a 50, preferentemente de 46 a 50,

un contenido en Ca de 10 a 6.500 mg/kg de pigmento de óxido de hierro, una relación de longitud con respecto a anchura de las partículas de 3:1 a 30:1, preferentemente de 5:1 a 20:1, un punto isoeléctrico de 6 a 9 y un porcentaje de fracciones solubles en agua, con respecto al pigmento de óxido de hierro, del 0,01 al 2,1 % en peso.

15 La invención se refiere además a un procedimiento para la producción de los pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la invención, caracterizado por que:

20 a. se dispone previamente una solución acuosa de un componente de Fe (II) con una concentración de Fe de 55 a 220 g/l, preferentemente de 75 a 150 g/l, con respecto a la solución acuosa dispuesta previamente,

b. a ello se añade un núcleo amarillo de α -FeOOH,

25 c. se ajusta una temperatura de 55 °C a 85 °C, preferentemente de 60 °C a 75 °C,

d. después se oxida para formar más α -FeOOH, en el que

1) la temperatura durante la oxidación es de 55 °C a 85 °C, en particular de 60 °C a 75 °C, y

30 2) la velocidad de oxidación es del 0,2 al 10 % en moles de Fe (III) formado/h, preferentemente del 0,4 al 4,0 % en moles de Fe (III) formado/h;

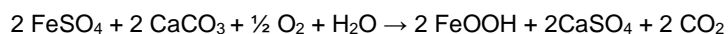
35 3) durante o inmediatamente después del comienzo de la oxidación se añade carbonato de calcio y/o dolomita, preferentemente en sus formas existentes en la naturaleza, como suspensión acuosa, como polvo o como granulado, como agente de precipitación, en una concentración de 80 a 500 g/l con respecto a la suspensión añadida;

40 4) el valor de pH al comienzo de la oxidación se aumenta con una velocidad de 0,05 a 1,0 pH/h mediante adición continua del agente de precipitación hasta el punto final del aumento de pH, encontrándose el punto final del aumento del pH en pH de 2,4 a 5,2, preferentemente en de pH 2,8 a 4,2.

La formación de pigmento tiene lugar de acuerdo con la siguiente estequiometría:



o



50 Los tanques agitados que funcionan de manera discontinua, reactores con inyectores (boquillas de dos sustancias líquido, gas), reactores con recirculación o columnas de burbujeo son particularmente adecuados para la formación del pigmentos.

55 El núcleo amarillo de α -FeOOH se bombea dentro de una solución acuosa del componente de Fe (II) con un contenido de Fe de 55 a 220 g/l de Fe, preferentemente de 75 a 150 g/l de Fe, en preferentemente de 10 a 120 minutos. El componente de Fe (II) usado es preferentemente FeCl₂. Después que ha sido bombeado el núcleo amarillo de α -FeOOH en el sistema se calienta preferentemente hasta la temperatura de oxidación desde 55 °C a 85 °C, muy preferentemente de 60 °C a 75 °C. La oxidación se realiza después preferentemente a una velocidad de 0,2 a 10 % en moles/h de Fe (III) formado, preferentemente del 0,4 al 4 % en moles/h. Preferentemente al mismo tiempo se añade el agente de precipitación con una velocidad tal que el valor de pH de la suspensión aumenta de 0,05 a 1,0 unidades de pH por hora. El valor de pH se aumenta preferentemente a la velocidad indicada hasta que se alcanza un valor de pH de 2,4 a 5,2, preferentemente de 2,8 a 4,2. Si se alcanza este valor de pH la oxidación continuará hasta que no exista nada o casi nada de Fe (II).

65 La oxidación se da por terminada tan pronto como el contenido de Fe (II) en la suspensión es menor que el 1 % en moles. Es económicamente menos económica la oxidación hasta una conversión del 100 %, sin embargo puede

llegar a realizarse. Como agente de oxidación se utiliza preferentemente oxígeno del aire, oxígeno, ozono. Como agente de precipitación se utiliza de acuerdo con la invención harina de piedra caliza (CaCO_3) o harina de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ o $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$). El agente de precipitación se utiliza preferentemente o bien como suspensión acuosa con una concentración de 80 a 500 g/l de agente de precipitación o directamente como sólido. Harina en el sentido de la invención significa un polvo con un tamaño promedio de partícula de 0,1 a 100 μm , determinándose el tamaño de partícula de acuerdo con el procedimiento de difracción láser. De manera particularmente preferente, se utiliza harina de piedra caliza presentando el 90 % de las partículas un tamaño de partícula < 45 μm . También puede utilizarse polvo fino, sin embargo, entonces la concentración de CaCO_3 en la suspensión es menor, con la consecuencia que se introduce más agua en el proceso, que después debe calentarse. Se prefieren menos partículas gruesas, en el intervalo de milímetros, ya que dura más la disolución.

Dependiendo de las condiciones de reacción seleccionadas, se obtienen los pigmentos amarillos más claros o más oscuros. En la siguiente visión general están indicados los parámetros de control más importantes:

| Parámetro | "pigmento claro" | "pigmento oscuro" |
|---|------------------|-------------------|
| Núcleo | Fino | grueso |
| Temperatura | de 55 a 75 °C | de 60 a 85 °C |
| Intervalo de pH final | De 2,4 a 3,8 | de 3,2 a 5,2 |
| Oxidación | Lento | Rápido |
| "Pigmento claro" en el sentido de la invención significa que L^* se encuentra en el intervalo de 61 a 62. "Pigmento oscuro" en el sentido de la invención significa que L^* es menor que 61. "Fino" en el sentido de la invención significa que el BET se encuentra por encima de 60 m^2/g . "Grueso" en el sentido de la invención significa que el BET se encuentra por debajo de 60 m^2/g . "Lento" en el sentido de la invención significa que se generan de 0,5 a 1,0 % en moles de Fe (III)/h. "Rápido" en el sentido de la invención significa que se generan más del 3,0 % en moles Fe(III)/h. | | |

La forma de realización preferida de la producción de pigmento:

| | |
|---|---|
| Componente de Fe (II) | FeCl_2 como solución acuosa |
| Agente de precipitación | CaCO_3 , por ejemplo en forma de harina de piedra caliza a partir de piedra caliza existente en la naturaleza. |
| Concentración del componente de Fe (II) | de 75 a 150 g/l |
| Temperatura | 60 a 75 °C |
| Rampa de pH | pH de 2,8 a 4,2 con 0,05 a 0,4 pH/h |
| Oxidación | con oxígeno del aire, de modo que se generan del 0,4 al 4,0 % en moles de Fe (III)/h. |

Con la variación adecuada de las condiciones de preparación indicadas, el experto puede producir una amplia gama de pigmentos amarillos de óxido de hierro de distintos tamaños de partícula y por lo tanto distintos tonos de color.

La preparación de las suspensiones de pigmento tiene lugar mediante las etapas conocidas de filtración, lavado, secado y molienda.

La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de pigmento de óxido de hierro, caracterizado por que el núcleo amarillo de $\alpha\text{-FeOOH}$ presenta una longitud de aguja de 0,1 a 2 μm y una relación de longitud con respecto a anchura de 30:1 a 5:1, produciéndose el núcleo amarillo de $\alpha\text{-FeOOH}$ de modo que:

a. se usa un agente de precipitación alcalino tal como hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalinotérreo, carbonatos de metal alcalinotérreo, amoníaco, dolomita así como combinaciones de los mismos, con una concentración, con respecto a la reacción de formación del núcleo, de 1,25 a 15 equivalentes/l, preferentemente de 2,5 a 7,5 equivalentes/l,

b. se usa un componente de Fe (II) con una concentración de 21 a 150 g/l, ascendiendo la cantidad de componentes de Fe (II) del 29 % al 83 % o del 125 % al 500 % de la estequiometría de los agentes de precipitación alcalinos,

c. se dispone previamente o bien el agente de precipitación alcalino o bien el componente de Fe (II) y se calienta hasta una temperatura de 30 °C a 60 °C, preferentemente, de 34 °C a 47 °C,

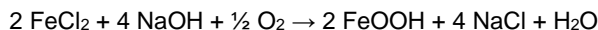
d. se añade el componente no dispuesto previamente al componente dispuesto previamente después de alcanzarse la temperatura determinada en la etapa c),

e. después se oxida, en el que

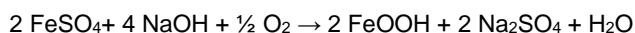
1) la velocidad de oxidación asciende a del 5 al 50 % en moles de Fe (III)/h, preferentemente del 15 al 30 % en moles de Fe (III)/h,

2) el tiempo de precipitación asciende a de 15 a 95 minutos, preferentemente de 30 a 55 minutos.

La producción del núcleo tiene lugar de acuerdo con la siguiente estequiometría:



o



Para la producción de un núcleo de α -FeOOH se utilizan ventajosamente tanques agitadores que funcionan de manera discontinua o continua, reactores con inyectores (sin agitadores), reactores con recirculación o reactores tubulares.

Se añade a una solución de un agente de precipitación alcalino (normalmente hidróxido de sodio, carbonato de sodio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, etc.) un componente de Fe (II) preferentemente con mezclado con una concentración de 21 a 150 g/l de Fe, preferentemente de 44 a 132 g/l de Fe, en el plazo de 15 a 95 minutos, preferentemente de 30 a 55 minutos. Cuando se usa un exceso de agente de precipitación alcalino este modo de proceder produce mejores resultados que con la disposición previa del componente de Fe (II). Solo en el caso de la precipitación del 20 al 80 % de la estequiometría de hierro resulta la disposición previa del componente de Fe (II) produce mejores resultados. Se prefiere menos el intervalo del 81 al 120 % de la estequiometría de agente de precipitación alcalino, ya que en determinadas condiciones (por ejemplo, a altas temperaturas y/o una baja velocidad de oxidación) puede formarse opcionalmente magnetita negra indeseable. La concentración de los agentes de precipitación alcalinos asciende a de 3 a 15 equivalentes por litro (con respecto a la estequiometría de la reacción de la formación del núcleo). La cantidad de componentes de Fe (II) es del 20 % al 83 % o del 125 % al 500 % de la estequiometría de los agentes de precipitación alcalinos. La precipitación tiene lugar preferentemente a temperaturas de 30 °C a 60 °C, más preferentemente de 34 °C a 47 °C.

De forma análoga también es posible disponerse previamente un componente de Fe (II) y añadirse un agente de precipitación alcalino.

La posterior oxidación tiene lugar preferentemente a una velocidad del 5 al 50 % en moles de Fe (III)/h, preferentemente del 15 al 30 % en moles de Fe (III)/h. Como agente oxidante se usa preferentemente oxígeno del aire, oxígeno, ozono, peróxido de hidrógeno, cloro, percloratos, hipoclorito de sodio, licor de cloro, hipoclorito de calcio, cloratos (I) a (VII) o nitratos.

Después que se ha oxidado todo el Fe (II) precipitado dando Fe (III) (α -FeOOH), el núcleo preparado tras ensayo (tamaño de partícula, forma de la partícula) puede utilizarse sin aislamiento adicional para la producción de pigmento.

La forma de realización preferida en el caso de la producción del núcleo:

A. Núcleo alcalino, preferentemente cuando se usa FeCl_2 como componente de Fe (II):

| | |
|--|---------------------------------------|
| Componente de Fe (II) | FeCl_2 como solución acuosa |
| Agente de precipitación alcalino | NaOH |
| Concentración del componente de Fe (II) | de 44 a 132 g/l de Fe |
| Cantidad de agente de precipitación alcalino | del 150 al 250 % de la estequiometría |
| Temperatura | de 34 a 47 °C |
| Velocidad de oxidación | del 15 al 30 % en moles/h |

B. Núcleo ácido, preferentemente cuando se usa FeSO_4 como componente de Fe (II):

| | |
|---|--------------------------------------|
| Componente de Fe (II) | FeSO_4 como solución acuosa |
| Agente de precipitación alcalino: | NaOH |
| Concentración del componente de Fe (II) | de 44 a 132 g/l de Fe |
| Cantidad del agente de precipitación alcalino | del 20 a 80 % de la estequiometría |
| Temperatura | de 34 a 47 °C |
| Velocidad de oxidación | del 10 al 30 % en moles/h |

La invención se refiere también al uso de los pigmentos amarillos de óxido de hierro producidos anteriormente en materiales de construcción, para colorear plásticos, papel o para la producción de preparaciones de agentes

colorantes, para la producción de agentes colorantes, por ejemplo aquellos que entran en contacto con alimentos, para la producción de pinturas de dispersión u otras lacas y pinturas, así como para la producción de catalizadores heterogéneos, preferentemente para la deshidrogenación de etilbenceno. El pigmento amarillo de óxido de hierro producido anteriormente también puede usarse para la producción de pigmentos rojos de óxido de hierro.

5 Tanto en la producción del núcleo como en la producción de pigmento el cloruro de hierro (II) puede sustituirse parcialmente por sulfato de hierro (II) u otra fuente de Fe (II) más económica. Sin embargo, la forma de realización preferida, es el uso exclusivo de cloruro de hierro (II).

10 A continuación se describe a modo de ejemplo la invención, pero sin considerarse ninguna limitación con ello.

Ejemplos

Descripción de los métodos de medición usados

15 La determinación del tono de color en el tono puro de color y en el aclaramiento de las partículas obtenidas tiene lugar tal como se indica en el documento EP-B-0911370, página 4, línea 10 a la página 6, línea 9.

20 El tamaño de cristalito se determinó por medio de radiografía con rayos X en un difractómetro de polvo Phillips. Para la determinación del tamaño del cristalito se recurre al ancho del pico medio del 110 reflex.

La relación de longitud con respecto a anchura de los cristales se determinó por medio de micrografías electrónicas.

25 La superficie BET se determina por medio del denominado método de 1 punto de acuerdo con la norma DIN 66131. Como mezcla de gas se usa el 90 % de He y el 10 % de N₂, se mide a -196 °C. Antes de la medición calienta la muestra hasta 140 °C durante 60 minutos.

30 La determinación del contenido de NaOH tuvo lugar mediante titulación acidimétrica. El límite de detección del método de detección asciende al 0,1 %.

La determinación del contenido de Ca tuvo lugar mediante IPC. El límite de detección del método de determinación asciende a 10 µg/kg.

35 La determinación del punto isoeléctrico tuvo lugar mediante titulación acidimétrica con medición simultánea de la carga. El IEP es el valor de pH al que la carga es 0. El límite de detección del método de determinación asciende a 0,1 pH.

40 La determinación de las fracciones solubles en agua tuvo lugar de acuerdo con la norma DIN-ISO 787 Parte 3. El límite de detección del método de determinación asciende al 0,01 %.

La determinación del contenido de α-FeOOH tuvo lugar mediante gravimetría. El límite de detección del método de determinación asciende al 0,1 %.

45 La medición del valor de pH durante la preparación del núcleo y la producción de pigmento tuvo lugar mediante medición con un electrodo de pH y la evaluación de la señal con un peachímetro con compensación de la temperatura. El límite de detección del método de determinación asciende a 0,1 pH.

Como sustancia de comparación se usó el pigmento amarillo de óxido de hierro valioso Bayferrox® 920 de Bayer AG.

Ejemplo 1

Producción de un núcleo amarillo de α-FeOOH alcalino

55 En un reactor de 1500 litros con varios inyectores para la gasificación se bombearon como medio de precipitación alcalino 2100 mol de hidróxido de sodio con una concentración de 100 g/l. El reactor se calentó hasta 35 °C, entonces se bombearon en el plazo de 60 min como componente de Fe (II) 439 l de solución de FeCl₂ = 450 mol de FeCl₂ (FeCl₂: 130 g/l; HCl: 22,2 g/l). Después de finalizar la precipitación se oxidó durante 170 minutos con 10000 NI/h de aire.

60 El núcleo amarillo de α-FeOOH alcalino obtenido tenía las siguientes propiedades:

| | |
|---|------|
| superficie BET [m ² /g]: | 61 |
| tamaño de cristalito por radiografía de rayos X [nm]: | 14 |
| contenido de α-FeOOH [g/l]: | 32,1 |
| 65 contenido de NaOH [g/l]: | 32,3 |

relación de longitud con respecto a anchura

12 : 1

Ejemplo 2**5 Producción de un núcleo amarillo de α -FeOOH ácido**

17,2 kg de solución de FeSO₄ con un contenido de FeSO₄ de 2,25 kg de FeSO₄ = 14,8 mol de FeSO₄ se añaden como componente de Fe (II) en un tanque agitado con 30 litros de contenido y se calienta hasta 30 °C. Después de que se ha alcanzado la temperatura deseada, se precipita con 1,96 kg de solución de NaOH como medio de precipitación alcalino con, en total, 0,474 kg de NaOH = 11,84 mol de NaOHV en 30 minutos. A continuación se oxida con 88 l/h de aire hasta que se ha oxidado todo el Fe (II) precipitado. El final de la oxidación puede reconocerse en una caída clara del valor de pH desde 7,8 hasta 4. El grado de precipitación asciende al 40 % (NaOH/2/FeSO₄). El valor de pH al final de la oxidación asciende a 3,9. El tiempo de oxidación ascendió a 190 minutos. Un núcleo de este tipo puede utilizarse directamente para la producción de pigmentos amarillos de óxido de hierro.

El núcleo amarillo de α -FeOOH ácido obtenido tenía las siguientes propiedades:

| | |
|---|-------|
| superficie BET [m ² /g]: | 65 |
| tamaño de cristalito por radiografía de rayos X [nm]: | 16 |
| contenido de α -FeOOH [g/l]: | 31,8 |
| contenido de NaOH [g/l]: | 0 |
| relación de longitud con respecto a anchura | 10: 1 |

25 Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)**Producción de un pigmento amarillo de óxido de hierro**

En un tanque agitado de 30 litros con agitador de paletas cruzadas de tres niveles, gasificación a través de un anillo de gasificación por debajo del agitador, calentamiento de camisa eléctrica, refrigeración de camisa, medición de pH, medición redox y medición de temperatura se dispusieron previamente como componente de Fe (II) 19 mol de FeCl₂ como solución acuosa (contenido de Fe: 88,1 g/l, contenido de HCl: 34,3 g/l). En 30 minutos se bombeó con agitación constante (velocidad de giro 831 l/min) 2766 ml de la suspensión de núcleo amarillo de α -FeOOH del Ejemplo 1 (= 1,0 mol de FeOOH y 2,2 mol de NaOH). A continuación se calentó hasta 75 °C y se inició la oxidación con 8 NI/h de aire. En cuanto se habían alcanzado 75 °C, se bombeó lentamente como medio de precipitación una suspensión de harina de roca caliza (contenido de carbonato de calcio: 247 g/l), de modo que el aumento del valor de pH ascendió a 0,2 unidades de pH/h. El punto final del aumento de pH se encontraba en pH 3,2. Después de alcanzarse este valor se controló el bombeo de la suspensión de harina de roca caliza de modo que en la suspensión de reacción, a pesar de la oxidación continuada, pudo obtenerse un valor de pH de 3,2 +/- 0,2. La duración de la oxidación ascendió a 5549 minutos, de modo que resultó una velocidad de oxidación de 1,08 % en moles de Fe (III) formado/h. Durante la oxidación se tomaron muestras, se filtraron, se lavaron, se secaron y se determinaron sus valores de color.

| Muestra | Tono puro de color, L64, absoluto y relativo frente a Bayferrox® 920 | | | | | | Aclaramiento, L64 relativo frente a Bayferrox® 920 | | |
|---------|--|------|------|------|------|------|--|------|------|
| | L* | a* | b* | dL* | da* | db* | FS [%] | da* | db* |
| 3/A | 60,8 | 9,0 | 44,7 | 0,2 | -2,1 | -3,5 | 96 | -0,8 | 0,4 |
| 3/B | 61,0 | 9,5 | 46,1 | 0,4 | -1,6 | -2,1 | 93 | -0,6 | 0,3 |
| 3/C | 60,6 | 10,0 | 47,1 | 0,0 | -1,1 | -1,1 | 94 | -0,3 | -0,8 |
| 3/D | 60,4 | 10,3 | 47,1 | -0,2 | -0,8 | -1,1 | 94 | -0,1 | -0,9 |
| 3/final | 59,7 | 10,9 | 47,4 | -1,1 | -0,2 | -0,8 | 97 | 0,1 | -2,6 |

45 El pigmento producido de esta manera (muestra 3/final) tenía además las siguientes propiedades:

| | |
|---|----------------|
| contenido de Ca | 40 mg/kg |
| relación de longitud con respecto a anchura | 10:1 |
| punto isoeléctrico | 7,8 |
| fracciones solubles en agua | 0,08 % en peso |

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)**Producción de un pigmento amarillo de óxido de hierro**

5 En el aparato descrito en el Ejemplo 2 se dispusieron previamente como componente de Fe (II) 19 mol de FeCl₂ como solución acuosa (contenido de Fe: 88,1 g/l, contenido de HCl: 5,0 g/l). En 30 minutos se bombeó con agitación constante (velocidad de giro 831 l/min) 3193 ml de una suspensión de núcleo amarillo de α -FeOOH (=1,37 mol de FeOOH y 1,7 mol de NaOH). A continuación se calentó hasta 75 °C y se inició la oxidación con 19 NI/h de aire. En
 10 cuanto se habían alcanzado 75 °C, se bombeó lentamente como medio de precipitación una suspensión de harina de dolomita (contenido de carbonato: 2,85 mol/l), de modo que el aumento del valor de pH 0,2 unidades de pH/h. El punto final del aumento de pH se encontraba en pH 3,4. Después de alcanzarse este valor de pH se controló el bombeo de la suspensión de harina de dolomita de modo que en la suspensión de reacción, a pesar de la oxidación continuada pudo mantenerse un valor de pH de 3,4 +/- 0,2. La duración de la oxidación ascendió a 2068 minutos, de modo que resultó una velocidad de oxidación del 2,9 % en moles de Fe (III) formado/h. Durante la oxidación se
 15 tomaron muestras, se filtraron, se lavaron y se secaron y se determinaron sus valores de color.

| Muestra | Tono puro de color, L64, absoluto y relativo frente a Bayferrox® 920 | | | | | | Aclareamiento, L64 relativo frente a Bayferrox® 920 | | |
|---------|--|------|------|------|------|------|---|------|------|
| | L* | a* | b* | dL* | da* | db* | FS [%] | da* | db* |
| 4/A | 61,6 | 9,9 | 46,4 | 0,7 | -1,2 | -2,4 | 98 | -0,5 | -1,2 |
| 4/B | 60,9 | 10,2 | 46,2 | -0,1 | -0,9 | -2,6 | 100 | -0,3 | -2,4 |
| 4/final | 60,0 | 10,1 | 45,6 | -0,9 | -1,0 | -3,2 | 105 | -0,5 | -3,5 |

El pigmento producido de esta manera (muestra 4/final) tenía además las siguientes propiedades:

20 contenido de Ca: 50 mg/kg
 relación de longitud con respecto a anchura: 8:1
 punto isoeléctrico: 7,2
 fracciones solubles en agua 0,11 % en peso

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)**Producción de un pigmento amarillo de óxido de hierro**

30 En un aparato descrito tal como en el Ejemplo 2 se dispuso previamente como componente de Fe (II) 11,641 de solución acuosa de FeSO₄ (contenido de Fe: 84,1 g/l). Con agitación constante (velocidad de giro 831 l/min) tuvo lugar la adición de 2906 ml de suspensión de núcleo amarillo de α -FeOOH, que tenía 30,6 g/l de FeOOH (producido de acuerdo con el denominado procedimiento de núcleo ácido con un grado de precipitación del 40,5 % con respecto a Fe) y un contenido de Fe (II) de 28,3 g/l, de modo que se encontraban disponibles en conjunto 19 mol de Fe (II) para la formación de pigmento. A continuación se calentó hasta 70 °C y se inició la oxidación con 19 NI/h de
 35 aire. En cuanto se habían alcanzado 70 °C, se bombeó como agente de precipitación una suspensión de harina de roca caliza (contenido de carbonato de calcio: 375 g/l) de modo que el aumento del valor de pH ascendía a 0,2 unidades de pH/h. El punto final del aumento de pH se encontraba en pH 4,2. Después de alcanzarse este valor se controló el bombeo de la suspensión de harina de roca caliza de modo que en la suspensión de reacción, a pesar de la oxidación continuada, pudo mantenerse un valor de pH de 4,2 +/- 0,2. La duración de la oxidación ascendió a 2725
 40 minutos, de modo que resultó una velocidad de oxidación del 2,2 % en moles de Fe (III) formado/h. Durante la oxidación se tomaron muestras y se procesaron. El procesamiento comprende, entre otras cosas, la separación del yeso formado durante la reacción. Esto puede conseguirse, por ejemplo, mediante lixiviación, sedimentación o todos los demás procedimientos técnicos que son adecuados para la separación sólido-sólido. De las muestras secadas se determinaron los valores de color.

45

| Muestra | Tono puro de color, L64, absoluto y relativo frente a Bayferrox® 920 | | | | | | Aclareamiento L64 relativo frente a Bayferrox® 920 | | |
|---------|--|-----|-------|-----|------|------|--|------|-----|
| | L* | a* | b* | dL* | da* | db* | FS [%] | da* | db* |
| 5/A | 61,6 | 8,0 | 44,1 | 0,7 | -3,1 | -4,5 | 90 | -1,2 | 2,1 |
| 5/B | 61,8 | 8,4 | 45,3 | 0,9 | -2,7 | -3,2 | 91 | -1,2 | 1,8 |
| 5/C | 61,8 | 8,8 | 46,46 | 0,9 | -2,3 | -2,0 | 93 | -1,1 | 1,3 |
| 5/D | 61,8 | 9,2 | 47,3 | 0,9 | -1,8 | -1,3 | 94 | -0,9 | 1,3 |
| 5/final | 61,9 | 9,2 | 47,2 | 1,0 | -1,8 | -1,4 | 94 | -0,8 | 1,4 |

El pigmento producido de esta manera (muestra 5/final) tenía además las siguientes propiedades:

| | | |
|---|--|----------------|
| 5 | contenido de Ca: | 30 mg/Kg |
| | relación de longitud con respecto a anchura: | 5:1 |
| | punto isoeléctrico: | 8,4 |
| | fracciones solubles en agua: | 0,04 % en peso |

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)

10 **Producción de un pigmento amarillo de óxido de hierro**

15 En un aparato descrito tal como en el Ejemplo 2 se dispuso previamente como componente de Fe (II) 11,641 de solución acuosa de FeSO₄ (contenido de Fe: 84,1 g/l). Con agitación constante (velocidad de giro 831 1/min) tuvo lugar la adición de 2906 ml de suspensión de núcleo amarillo de α-FeOOH, que tenía 30,6 de FeOOH (producido de acuerdo con el denominado procedimiento de núcleo ácido con un grado de precipitación del 40,5 % con respecto a Fe) y un contenido de Fe (II) de 28,3 g/l, de modo que se encontraban disponibles en total 19 mol de Fe (II) para la formación de pigmento. A continuación se calentó hasta 75 °C y se inició la oxidación con 19 NI/h de aire. En cuando se habían alcanzado 75 °C, se bombeó como medio de precipitación una suspensión de harina de roca caliza (contenido de carbonato de calcio: 375 g/l) de modo que el aumento del valor de pH 0,2 unidades de pH/h de aumento se encontraba a pH 3,7. Después de alcanzarse este valor se controló el bombeo de la suspensión de harina de roca caliza de modo que en la suspensión de reacción, a pesar de la oxidación continuada, pudo obtenerse un valor de pH de 3,7 +/- 0,2 g. El tiempo de oxidación ascendió a 4088 minutos, de modo que resultó una velocidad de oxidación del 1,5 % en moles de Fe (III) formado/h. Durante la oxidación se tomaron muestras, se procesaron y de las muestras secadas se determinaron los valores de color.

25

| Muestra | Tono puro de color, L64, absoluto y relativo frente a Bayferrox® 920 | | | | | | Aclaramiento, L64 relativo frente a Bayferrox® 920 | | |
|---------|--|------|------|------|------|------|--|------|-----|
| | L* | a* | b* | dL* | da* | db* | FS [%] | da* | db* |
| 6/A | 62,0 | 8,7 | 45,9 | 1,2 | -2,5 | -2,6 | 90 | -1,0 | 2,6 |
| 6/B | 61,7 | 9,5 | 47,0 | 0,8 | -1,6 | -1,5 | 93 | -0,7 | 2,0 |
| 6/C | 61,6 | 9,9 | 47,3 | 0,7 | -1,2 | -1,2 | 96 | -0,5 | 1,5 |
| 6/D | 61,1 | 10,6 | 47,7 | 0,3 | -0,6 | -0,9 | 103 | -0,3 | 0,5 |
| 6/E | 60,6 | 10,9 | 47,5 | -0,2 | -0,2 | -1,0 | 104 | -0,1 | 0,2 |
| 6/F | 60,7 | 11,1 | 47,7 | -0,2 | -0,1 | -0,9 | 103 | -0,0 | 0,3 |
| 6/final | 60,8 | 11,0 | 47,7 | 0,0 | -0,2 | -0,9 | 104 | -0,1 | 0,6 |

El pigmento producido de esta manera (muestra 6/final) tenía además las siguientes propiedades:

| | | |
|----|---|----------------|
| 30 | contenido de Ca | 6200 mg/kg |
| | relación de longitud con respecto a anchura | 4:1 |
| | punto isoeléctrico | 7,7 |
| | fracciones solubles en agua | 2,05 % en peso |

REIVINDICACIONES

1. Pigmento de óxido de hierro con valores L^* , a^* y b^* , medidos en tono puro de color según las unidades CIELAB, de
- 5 $L^* = 58$ a 62 , en particular de 60 a 62 ,
 $a^* = 7$ a 13 , en particular de 9 a 11 , y
 $b^* = 43$ a 50 , en particular de 46 a 50 ,
- 10 un contenido de Ca de 10 a 6.500 mg/kg de pigmento de óxido de hierro, una relación de longitud con respecto a anchura de las partículas de $3:1$ a $30:1$, en particular de $5:1$ a $20:1$, un punto isoeléctrico de 6 a 9 y una parte de fracciones solubles en agua, con respecto al pigmento de óxido de hierro, del $0,01$ al $2,1$ % en peso.
- 15 2. Procedimiento para la producción de pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se dispone previamente una solución acuosa de un componente de Fe (II), a la que se añade un núcleo amarillo de α -FeOOH, después se oxida y, al mismo tiempo o inmediatamente después del comienzo de la oxidación se añade como agente de precipitación carbonato de calcio y/o dolomita, en particular en sus formas existentes en la naturaleza, como suspensión acuosa, como polvo o como granulado.
- 20 3. Procedimiento para la producción de pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que:**
- 25 a. se dispone previamente una solución acuosa de un componente de Fe (II) con una concentración de Fe de 55 a 220 g/l, en particular de 75 a 150 g/l, con respecto a la solución acuosa dispuesta previamente,
b. a la que se añade un núcleo amarillo de α -FeOOH,
c. se ajusta una temperatura de 55 °C a 85 °C, en particular de 60 °C a 75 °C,
d. después se oxida para formar más α -FeOOH, en donde
- 30 1) la temperatura durante la oxidación es de 55 °C a 85 °C, en particular de 60 °C a 75 °C, y
2) la velocidad de oxidación es del $0,2$ al 10 % en moles de Fe (III) formado/h, en particular del $0,4$ al $4,0$ % en moles de Fe (III) formado/h;
3) al mismo tiempo o inmediatamente después del comienzo de la oxidación se añade como agente de precipitación carbonato de calcio y/o dolomita, en particular en sus formas existentes en la naturaleza, como suspensión acuosa, como polvo o como granulado, en una concentración de 80 a 500 g/l con respecto a la suspensión añadida;
35 4) el valor de pH al comienzo de la oxidación se aumenta con una velocidad de $0,05$ a $1,0$ pH/h mediante adición continua del agente de precipitación hasta el punto final del aumento de pH, encontrándose el punto final del aumento de pH en un pH de $2,4$ a $5,2$, en particular de pH $2,8$ a $4,2$.
- 40 4. Procedimiento para la producción de pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** el núcleo amarillo de α -FeOOH presenta una longitud de aguja de $0,1$ a 2 μ m y una relación de longitud con respecto a anchura de $30:1$ a $5:1$, produciéndose el núcleo amarillo de α -FeOOH de tal manera que se usa o bien un agente de precipitación alcalino tal como hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalinotérreo, carbonatos de metal alcalinotérreo, amoniaco, dolomita así como combinaciones de los mismos, en donde se dispone previamente y se calienta o bien el agente de precipitación alcalino y se añade la solución acuosa de un componente de Fe (II) y después se oxida, o se bien dispone previamente y se calienta una solución acuosa de un componente de Fe (II), se añade el agente de precipitación alcalino a la solución acuosa dispuesta previamente de un componente de Fe (II) y se después se oxida.
- 45 5. Procedimiento para la producción de pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** el núcleo amarillo de α -FeOOH presenta una longitud de aguja de $0,1$ a 2 μ m y una relación de longitud con respecto a anchura de $30:1$ a $5:1$, produciéndose el núcleo amarillo de α -FeOOH de modo que:
- 50 a. se usa un agente de precipitación alcalino tal como hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalinotérreo, carbonatos de metal alcalinotérreo, amoniaco, dolomita así como combinaciones de los mismos, con una concentración, con respecto a la reacción de formación de núcleo, de $1,25$ a 15 equivalentes/l, preferentemente de $2,5$ a $7,5$ equivalentes/l,
55 b. se usa un componente de Fe (II) con una concentración de Fe de 21 a 150 g/l, ascendiendo la cantidad de componentes de Fe (II) a del 20 % al 83 % o del 125 % al 500 % de la estequiometría del agente de precipitación alcalino,
60 c. se dispone previamente o bien el agente de precipitación alcalino o bien el componente de Fe (II) y se calienta hasta una temperatura de 30 °C a 60 °C, preferentemente de 34 °C a 47 °C,
d. se añade el componente no dispuesto previamente al componente dispuesto previamente después de alcanzarse la temperatura determinada en la etapa c),
65 e. después se oxida, en donde

ES 2 553 798 T3

- 1) la velocidad de oxidación asciende a del 5 al 50 % en moles de Fe (III)/h, preferentemente a del 15 al 30 % en moles de Fe (III)/h,
 - 2) el tiempo de precipitación asciende a de 15 a 95 minutos, preferentemente de 30 a 55 minutos.
- 5 6. Procedimiento para la producción de pigmentos amarillos de óxido de hierro de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado por que** el carbonato de calcio se utiliza en forma de harina de roca caliza y/o la dolomita se utiliza como harina de dolomita, presentando la harina un tamaño de partícula medio de 0,1 a 100 μm , determinado de acuerdo con el procedimiento de difracción láser.
 - 10 7. Procedimiento para la preparación de pigmentos amarillos de óxido de hierro de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado por que** el carbonato de calcio se utiliza en forma de harina de roca caliza, presentando el 90 % de las partículas un tamaño de partícula de <45 μm .
 - 15 8. Procedimiento para la producción de pigmentos amarillos de óxido de hierro de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizado por que** como agente oxidante se usan oxígeno atmosférico, oxígeno, ozono, peróxido de hidrógeno, cloro, cloratos (I) a (VII) o nitratos.
 - 20 9. Uso de pigmento amarillo de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 1 así como de los pigmentos amarillos de óxido de hierro producidos en las reivindicaciones 2 a 8 para colorear materiales de construcción.
 10. Uso de pigmento amarillo de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 1 así como de los pigmentos amarillos de óxido de hierro producidos en las reivindicaciones 2 a 8 para colorear plásticos, papel o para la producción de preparaciones de agentes colorantes.
 - 25 11. Uso de pigmento amarillo de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 1 así como de los pigmentos amarillos de óxido de hierro producidos en las reivindicaciones 2 a 8 para la producción de agentes colorantes que entran en contacto con alimentos.