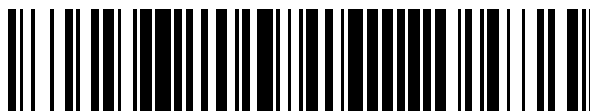


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 157**

51 Int. Cl.:

C09C 1/24

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2004** **E 04717054 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016** **EP 1606356**

54 Título: **Pigmentos de óxido de hierro**

30 Prioridad:

17.03.2003 DE 10311549

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

11.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MLECZKO, LESLAW;
MEISEN, ULRICH;
LAMP, GEORG y
WEBER, RALPH

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 586 157 T3

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

DESCRIPCIÓN

Pigmentos de óxido de hierro

5 La invención se refiere a pigmentos de óxido de hierro rojos con un diámetro de cuerpo sólido promedio de 0,1 a 500 μm , un contenido de cloruro inferior al 0,1 % en peso, con respecto al pigmento, y una superficie BET de 6,0 a 12,0 m^2/g , así como a su preparación y uso.

Existen distintos procedimientos para preparar pigmentos de óxido de hierro:

10 a) Procedimiento Laux

El procedimiento Laux parte de nitrobenzeno y metal de Fe y conduce en primer lugar a negro de óxido de hierro o amarillo de óxido de hierro y anilina. Para preparar rojo de óxido de hierro según este procedimiento se sobrecalienta el negro de óxido de hierro obtenido. El procedimiento es muy complicado y no puede controlarse fácilmente, dado que para el ajuste del tamaño de partícula deseado deben usarse proporciones variables de productos químicos de control. Además, la técnica de aparatos necesaria es exigente y correspondientemente cara. Además, durante la reacción se produce anilina como segundo producto, que debido a sus propiedades hace que sean necesarias medidas especiales de higiene del trabajo.

20 Es desventajoso para el rojo de óxido de hierro preparado mediante el procedimiento Laux que el rojo de óxido de hierro tenga una tendencia a la floculación en el barniz así como a la aglomeración. Además levanta polvo el rojo de óxido de hierro preparado mediante el procedimiento Laux y presenta un alto valor de pH de acuerdo con la norma DIN (6).

25 b) Procedimiento de precipitación

La preparación de rojo de óxido de hierro según un procedimiento de precipitación directa se ha descrito en el documento US-5421878. El procedimiento de precipitación directa es difícil desde el punto de vista técnico de procedimiento, dado que $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es accesible sólo en un intervalo estrecho y la reacción no puede controlarse fácilmente. El rojo de óxido de hierro preparado mediante el procedimiento de precipitación tiene la desventaja de altas cargas de sal que contaminan el agua residual y debido a ello son ecológicamente inquietantes.

35 Los rojos de óxido de hierro preparados mediante el procedimiento de precipitación tienen, aparte de altos costes de producción, además la desventaja de que levantan polvo y presentan un alto valor de pH de acuerdo con la norma DIN (de 4,5 a 6).

c) Procedimiento hidrotérmico

40 El procedimiento hidrotérmico se ha descrito en el documento DE-A-19917786. Según el procedimiento hidrotérmico pueden prepararse buenos pigmentos de rojo de óxido de hierro para aplicaciones de más alta calidad, especialmente para pinturas y barnices. Sin embargo en este caso repercuten desventajosamente los altos costes de procedimiento, de manera condicionada por la técnica de impresión. Para aplicaciones más sencillas, en las que son necesarios productos económicos, no es adecuado por tanto este procedimiento.

45 Los pigmentos de rojo de óxido de hierro preparados mediante el procedimiento hidrotérmico tienen, aparte de altos costes de producción, además la desventaja de que levantan polvo.

d) Procedimiento Penniman-Zoph

50 El procedimiento Penniman-Zoph se ha descrito en el documento DE-A-19958168. De acuerdo con el procedimiento Penniman-Zoph se preparan mediante estos pigmentos de rojo de óxido de hierro, se disuelve el metal de hierro añadiendo un germen de rojo de óxido de hierro y se oxida. Según esto se usa para la producción del germen por regla general ácido nítrico, de modo que en el agua residual se encuentra nitrato o amoníaco, que debe eliminarse con alto gasto desde el punto de vista técnico de procedimiento. Esto conduce, como en el caso del procedimiento hidrotérmico y en el caso del procedimiento de precipitación a altos costes de producción que limitan la aplicación de pigmentos de este tipo a algunos pocos campos.

60 Los rojos de óxido de hierro preparados mediante el procedimiento hidrotérmico tienen, aparte de un procedimiento caro y que contamina al medioambiente, además la desventaja de que levantan polvo y presentan un alto valor de pH de acuerdo con la norma DIN (de 4,5 a 6).

e) Sobrecalentamiento de materiales que contienen hierro

65 El sobrecalentamiento de materiales que contienen hierro se ha descrito en el documento EP-A-0 911 369. A este respecto se obtienen en un procedimiento de dos etapas pigmentos de óxido de hierro con una luminosidad L^* (en el

aclaramiento) de 59 a 66 unidades CIELAB y un valor a^* de 18 a 30 unidades CIELAB y un valor b^* de 4 a 26 unidades CIELAB con un contenido de cloruro del 0,05 % al 0,59 % en peso, con respecto al pigmento. Mediante el sobrecalentamiento de amarillo de óxido de hierro, negro de óxido de hierro u otros sólidos oxidicos o metálicos que contienen hierro puede prepararse rojo de óxido de hierro. De manera condicionada por las altas temperaturas necesarias sufre la calidad de los pigmentos de rojo de óxido de hierro preparados a partir de esto. Para preparar pigmentos de rojo de óxido de hierro cualitativamente de alta calidad son necesarios por tanto compuestos precursores cualitativamente de alta calidad, que encarecen el procedimiento.

Los pigmentos de rojo de óxido de hierro preparados mediante sobrecalentamiento de materiales que contienen hierro tienen además la desventaja de que son relativamente duros y han de molerse de manera costosa. Además, los rojos de óxido de hierro preparados mediante sobrecalentamiento de materiales que contienen hierro levantan polvo.

f) Descomposición de FeSO_4

La descomposición de sulfato de hierro-II a altas temperaturas conduce a rojo de óxido de hierro y SO_2 , que puede convertirse en ácido sulfúrico. Este procedimiento requiere altos gastos desde el punto de vista técnico de aparatos debido a las altas temperaturas necesarias y a la corrosividad de los gases producidos.

Los rojos de óxido de hierro preparados mediante la descomposición de FeSO_4 tienen, además de los inconvenientes descritos anteriormente del procedimiento de preparación, además el inconveniente de que levantan polvo.

Para muchas aplicaciones en el sector de la tinción de piezas de hormigón, pinturas de dispersión y tinciones de papel se usan entretanto granallas, dado que éstas tienen bajo contenido de polvo, pueden fluir bien y pueden dispersarse bien. En el procedimiento de granulación habitual se parte de polvos que se mezclan con un aglutinante y a continuación se granulan. Los procedimientos de granulación habituales son granulación por pulverización, granulación por prensado y granulación en plato.

g) Pirohidrólisis de FeCl_2 o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

La pirohidrólisis se desarrolló desde aproximadamente 1960 para la maduración industrial y sirvió en primer lugar principalmente para la recuperación de HCl a partir de soluciones corrosivas (FeCl_2). Con el paso del tiempo esta se ha convertido en un procedimiento importante para la obtención de materias primas de óxido, especialmente de óxidos de hierro. Las ventajas de este procedimiento son que puede hacerse funcionar de manera continua, que se usan materias primas líquidas, que es rentable y que no se usan productos secundarios ni productos químicos de procedimiento y por tanto es especialmente respetuoso con el medioambiente.

Este procedimiento se usa ampliamente en la industria metalúrgica. El producto principal es según esto el ácido clorhídrico recuperado (en algunos casos también ácido fluorhídrico o ácido nítrico), que se usa de nuevo para decapar acero. Como producto secundario se produce óxido de hierro, que se alimentó en primer lugar de nuevo al alto horno. Mediante etapas de purificación especiales del agente decapante (solución de FeCl_2) se logra preparar óxidos de hierro puros para la industria de ferrita. En esta aplicación es necesaria una composición química definida de manera exacta y a ser posible constante y un bajo grado de impurezas. Se requieren óxidos sinterizados de manera relativamente dura con un contenido de cloruro a ser posible bajo. La superficie específica (determinada según el procedimiento BET) asciende dependiendo de la temperatura de reacción de la descomposición habitualmente a 3-5 m^2/g . En casos individuales pueden conseguirse también superficies BET de 10 m^2/g . El procedimiento está descrito en detalle en artículos y patentes (Kladnig, W. & Karner, W.; cfi/Ber DKG 67 (1990), 80;). El documento EP 0 850 881 A describe un procedimiento de oxidación por pulverización para la preparación de óxidos de hierro con bajo contenido de cloruro residual y una superficie BET de 3,4 a 5,8 m^2/g .

Debido a la baja superficie específica de los productos de este tipo, éstos no son adecuados para aplicaciones de pigmentos de alta calidad, dado que presentan un matiz azulado indeseado. Los pigmentos de rojo de óxido de hierro habituales, preparados según el procedimiento de pirohidrólisis que pueden obtenerse comercialmente presentan superficies BET entre 2 y 5,5 m^2/g (publicación de empresa Bailey-PVS Oxides L.L.C.; publicación de empresa Thyssen Krupp Stahl 05/2000). También estos productos tienen un color azulado debido a su baja superficie específica y por consiguiente no son adecuados para aplicaciones de pigmento de alta calidad. Por G. Buxbaum (ed.), Industrial Inorganic Pigments, Wiley-VCh, 2ª edición, 1998, página 91, sección 3.1.1.4. se conoce que las propiedades ópticas de pigmentos de óxido de hierro también dependen del tamaño de partícula. Los pigmentos de óxido de hierro rojos con un color amarillento presentan un diámetro de partícula de aproximadamente 0,1 μm , los pigmentos de óxido de hierro rojos con un matiz lila presentan un diámetro de partícula de aproximadamente 1,0 μm .

La invención se basaba en el objetivo de preparar un pigmento de óxido de hierro rojo con bajo contenido de polvo, de flujo libre, que presentara incluso sin aglutinante buenas propiedades de color, es decir ningún matiz azulado.

La invención se refiere a pigmentos de óxido de hierro con valores L^* , a^* y b^* medidos en el aclaramiento según unidades CIELAB de

$L^* = 58$ a 62 , en particular de 59 a 61 ,
 $a^* = 20$ a 27 , en particular de 24 a 27 ,
 $b^* = 10$ a 24 , en particular de 10 a 17 y

con una proporción de óxido de hierro superior al 99 % en peso, con respecto al pigmento, un diámetro de cuerpo sólido promedio de $0,1$ a $500 \mu\text{m}$, un contenido de cloruro inferior al 0,1 % en peso, con respecto al pigmento, y una superficie BET de $6,0$ a $12,0 \text{ m}^2/\text{g}$.

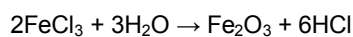
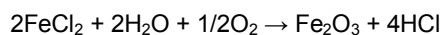
Por "cuerpos sólidos" se entiende en el contexto de esta solicitud esferas. Una fotocopia de los cuerpos sólidos de acuerdo con la invención está representada en la figura 1.

Los cuerpos sólidos de los pigmentos de óxido de hierro están constituidos por partículas primarias que tienen preferentemente un tamaño promedio de $0,05$ a $0,5$, preferentemente de $0,1$ a $0,3 \mu\text{m}$. Las partículas primarias son igualmente parte constituyente de la invención.

El pigmento de óxido de hierro tiene preferentemente un valor de pH de acuerdo con la norma DIN de $2,5$ a $4,5$, preferentemente de $3,1$ a $3,8$.

La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de los pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la invención, caracterizado por que se deshidratan completamente gotas de una solución acuosa de cloruro de hierro para formar cuerpos sólidos que se calcinan a continuación.

Por "calcinación" se entiende en el contexto de esta solicitud la descomposición térmica de la solución de cloruro de hierro según una de las siguientes ecuaciones de reacción:



El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente de modo que la solución de cloruro de hierro, en la que se encuentra el cloruro de hierro como FeCl_2 y/o FeCl_3 , se pulveriza en un reactor mediante una boquilla de 1 sustancia o de 2 sustancias, de modo que se producen gotas con un diámetro promedio de 1 a $1000 \mu\text{m}$, preferentemente de 1 a $150 \mu\text{m}$.

La deshidratación tiene lugar preferentemente a una temperatura de 80°C a 300°C , preferentemente de 100 a 160°C . La deshidratación puede generarse por ejemplo en un reactor mediante gases de combustión, calentamiento eléctrico, calentamiento por microondas u ondas electromagnéticas. Los gases de combustión pueden conducirse a este respecto en corriente directa o en contracorriente. El gas se separa preferentemente dentro o fuera del reactor del pigmento de óxido de hierro y se procesa para obtener la solución de ácido clorhídrico.

La calcinación se realiza a temperaturas de 200 a 900°C , preferentemente de 650 a 750°C .

Como etapa de descloración adicional pueden someterse los cuerpos sólidos tras la calcinación a un tratamiento térmico a temperaturas de 200 a 900°C durante tiempos de permanencia de 10 min a 6 h. Adicionalmente, durante el tratamiento térmico puede llevarse a contacto vapor con el cuerpo sólido.

El tiempo de permanencia total de las gotas/cuerpos sólidos a temperaturas superiores a 300°C durante la deshidratación y la calcinación se encuentra preferentemente entre 1 segundo y 90 minutos, preferentemente entre 1 minuto y 70 minutos.

Adicionalmente, tras la calcinación, pueden enfriarse los cuerpos sólidos y a continuación pueden lavarse con agua.

Todas las etapas de preparación pueden realizarse o bien en el mismo reactor o en distintos reactores.

Preferentemente se ajustan los siguientes parámetros de reacción: la solución de cloruro de hierro con un contenido de 100 a 300 g/l de FeCl_2 se pulveriza en un reactor mediante una boquilla, preferentemente una boquilla de 2 sustancias, en corriente directa o contracorriente, preferentemente en corriente directa, de modo que se producen gotas con un diámetro promedio entre 1 y $1000 \mu\text{m}$, preferentemente entre 5 y $150 \mu\text{m}$. La temperatura de reacción se ajusta a de 80 a 300°C en el reactor de deshidratación. Preferentemente se ajusta la temperatura de reacción en el reactor de deshidratación entre 100°C y 200°C , de manera muy especialmente preferente entre 120°C y 160°C , de modo que las gotas se secan cuidadosamente y se obtienen cuerpos sólidos muy pequeños de cristales de cloruro de hierro con una distribución de tamaño de partícula estrecha. Como calentamiento se usan gases de combustión preferentemente calientes.

Los cuerpos sólidos se calcinan a continuación a temperaturas entre 200 °C y 900 °C, preferentemente entre 500 °C y 850 °C, de manera especialmente preferente entre 650 °C y 750 °C, con formación de óxido de hierro y ácido clorhídrico en forma de gas. Como calentamiento se usan gases de combustión preferentemente calientes.

La deshidratación y la calcinación pueden realizarse en dos reactores separados o pueden integrarse en un reactor. La separación de los cuerpos sólidos se realiza, debido a la finura, dentro o fuera del reactor con un ciclón y/o con medios de filtro adecuados en el intervalo de temperatura entre 150 °C y 900 °C, preferentemente entre 500 °C y 850 °C, de manera especialmente preferente entre 650 °C y 750 °C. Para minimizar el contenido de cloruro y ajustar la distribución de partículas primarias y propiedades de color puede realizarse por separado o en el mismo reactor tras la calcinación un tratamiento posterior térmico a temperaturas entre 200 y 900 °C con un tiempo de permanencia entre 10 minutos y 6 horas. Adicionalmente puede alimentarse vapor en esta etapa de procedimiento.

Mediante el procedimiento de preparación se obtienen pigmentos de óxido de hierro rojo amarillentos, que son adecuados para un espectro de uso amplio. Estos pigmentos de óxido de hierro pueden prepararse además sin aglutinantes en el sentido de la invención. Según el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen cuerpos sólidos. Los cuerpos sólidos se obtienen mayoritariamente como esferas.

Para algunas aplicaciones, especialmente en el sector de pintura y barniz, se requieren polvos finamente molidos. Los cuerpos sólidos pueden molerse, por tanto, a continuación tras la calcinación hasta que se consigue un tamaño promedio de 0,05 a 0,5, preferentemente de 0,1 a 0,3 µm. Como aparato de molienda se usa preferentemente un molino de chorro, un molino pendular o un molino separador mecánico.

La invención se refiere además al uso de los pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la invención en el sector de la construcción, para pinturas y barnices, como materia prima para la preparación de ferritas duras y blandas, para la preparación de catalizadores, para la tinción de papel y para la aplicación con sustancias coloreadas en el sector de los alimentos y/o en el sector de la cosmética.

En el contexto de la presente invención se entiende por aplicaciones en el sector de la construcción aplicaciones en revoques, adoquines, mezclas de mortero etc. El pigmento de óxido de hierro producido en el reactor puede descargarse además tras el enfriamiento directamente y usarse.

Los pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la invención pueden usarse como cuerpo sólido directamente en el sector de la construcción y/o para la preparación de catalizadores.

Para algunas aplicaciones son necesarios polvos finamente molidos. Los pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la invención pueden usarse por tanto como partículas primarias en el sector de la construcción, para pinturas y barnices, como materia prima para la preparación de ferritas duras y blandas, para la preparación de catalizadores, para la tinción de papel y para la aplicación con sustancias coloreadas en el sector de los alimentos y/o en el sector de la cosmética.

La invención se explicará mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplos

Disposición de ensayo

La medición del aclaramiento (intensidad de color) de las partículas obtenidas se realiza tal como se indica en el documento EP-A-911 369, página 6 línea 9 a página 7, línea 26.

El tamaño de partícula se determinó a partir de registros electrónicos de transmisión (partículas primarias) o registros de microscopía electrónica de barrido (cuerpos sólidos).

La determinación de las partes constituyentes secundarias metálicas se realizó mediante ICP-OES. ICP-OES es un procedimiento para la determinación de los elementos que se encuentran en baja concentración en una muestra acuosa. Según esto se trata de un procedimiento espectroscópico, en el que se excita el elemento que va a determinarse y se mide la luz emitida de la transición al estado básico, que es característico de cada elemento (OES = *optical emission*). La excitación se realiza mediante un quemador de plasma (ICP = *inductive coupled plasma*). El límite de detección del procedimiento de determinación asciende a 5 µg/Kg.

La determinación del contenido de cloruro se determinó de manera argentométrica con determinación del punto final potenciométrico. El límite de detección del procedimiento de determinación asciende a 50 mg/kg.

La medición del valor de pH del polvo se realiza en una suspensión en agua completamente desalinizada según la norma DIN-EN-ISO 787-9.

Como sustancia de comparación se usó el pigmento de rojo de óxido de hierro de alta calidad Bayferrox® 130 de Bayer AG.

Ejemplo 1

En un reactor de oxidación por pulverización DN100, calentado eléctricamente, de 2 etapas se pulverizó una solución acuosa de cloruro de hierro-II con una concentración de 200 g/l de FeCl_2 a temperatura ambiente en el reactor. El caudal ascendía a 0,24 l de solución por hora, la presión de pulverización en la boquilla de 2 sustancias ascendía a 2 bar. La temperatura y el tiempo de permanencia en la parte de deshidratación ascendían correspondientemente a 110 °C y 12 s. En la parte de calcinación se ajustó la temperatura y el tiempo de permanencia hasta 500 °C y 7 s. Los cuerpos sólidos producidos se separaron del gas tras enfriamiento convectivo hasta temperaturas entre 150 °C y 200 °C en un filtro textil de fieltro de PTFE.

El material separado se trató posteriormente de manera térmica a una temperatura de 750 °C durante 60 min en un horno de mufla. El tiempo de permanencia total a temperaturas superiores a 300 °C ascendía por tanto a 60 min 7 s. Se produjeron cuerpos sólidos con un diámetro de cuerpo sólido promedio de 4,5 μm . El diámetro promedio de las partículas primarias se refería a 0,1 μm .

El producto final tenía las siguientes propiedades:

- L*: 60,0 (aclaramiento)
- a*: 26,7 (aclaramiento)
- b*: 16,4 (aclaramiento)
- contenido de Cl: 0,03 % en peso
- superficie BET: 8,9 m^2/g
- pH de acuerdo con norma DIN: 3,3
- intensidad de color: 105 % frente a Bayferrox® 130

Ejemplo 2

En un reactor de oxidación por pulverización DN100, calentado eléctricamente, de 2 etapas se pulverizó una solución acuosa de cloruro de hierro-II con una concentración de 200 g/l de FeCl_2 a temperatura ambiente en el reactor. El caudal ascendía a 0,24 l de solución por hora, la presión de pulverización en la boquilla de 2 sustancias ascendía a 2 bar. La temperatura y el tiempo de permanencia en la parte de deshidratación ascendían correspondientemente a 150 °C y 37 s. En la parte de calcinación se ajustó la temperatura y el tiempo de permanencia hasta 700 °C y 16 s. Los cuerpos sólidos producidos se separaron tras enfriamiento convectivo hasta temperaturas entre 150 °C y 200 °C en un filtro textil de fieltro de PTFE del gas.

El material separado se trató posteriormente de manera térmica a una temperatura de 750 °C 60 min en un horno de mufla. El tiempo de permanencia total a temperaturas superiores a 300 °C ascendía por tanto a 60 min 16 s. Se produjeron cuerpos sólidos con un diámetro de cuerpo sólido promedio de 11,6 μm . El diámetro promedio de las partículas primarias se refería a 0,1 μm .

El producto final tenía las siguientes propiedades:

- L*: 60,6 (aclaramiento)
- a*: 26,3 (aclaramiento)
- b*: 15,3 (aclaramiento)
- contenido de Cl: 0,02 % en peso
- superficie BET: 8,7 m^2/g
- pH de acuerdo con norma DIN: 4,3
- intensidad de color : 99 % frente a Bayferrox® 130

Ejemplo 3

En un reactor de oxidación por pulverización DN100, calentado eléctricamente, de 2 etapas se pulverizó una solución acuosa de cloruro de hierro-II con una concentración de 300 g/l de FeCl_2 a temperatura ambiente en el reactor. El caudal ascendía a 0,24 l de solución por hora, la presión de pulverización en la boquilla de 2 sustancias ascendía a 2 bar. La temperatura y el tiempo de permanencia en la parte de deshidratación ascendían correspondientemente a 125 °C y 15 s. En la parte de calcinación se ajustó la temperatura y el tiempo de permanencia hasta 700 °C y 6 s. Los cuerpos sólidos producidos se separaron tras enfriamiento convectivo hasta temperaturas entre 150 °C y 200 °C en un filtro textil de fieltro de PTFE del gas.

El material separado se trató posteriormente de manera térmica a una temperatura de 750 °C 60 min en un horno de mufla. El tiempo de permanencia total a temperaturas superiores a 300 °C ascendía por tanto a 60 min 6 s. Se

produjeron cuerpos sólidos con un diámetro de cuerpo sólido promedio de 7,6 μm . El diámetro promedio de las partículas primarias se refería a 0,1 μm .

El producto final tenía las siguientes propiedades:

- L*: 60,8 (aclaramiento)
- a*: 26,4 (aclaramiento)
- b*: 15,7 (aclaramiento)
- contenido de Cl: 0,01 % en peso
- superficie BET: 9,2 m^2/g
- pH de acuerdo con norma DIN: 3,7
- intensidad de color: 97 % frente a Bayferrox® 130

Resumen de los ejemplos

	Ejemplos		
	1	2	3
Deshidratación en °C	110	150	125
Calcinación en °C	500	700	700
Tiempo de deshidratación en s	12	37	15
Tiempo de calcinación en s	7	16	6
Tratamiento térmico en °C	750	750	750
Tiempo de tratamiento térmico en min	60	60	60
Tiempo de permanencia total >300 °C en min:s	60:07	60:16	60:06
Diámetro promedio de los cuerpos sólidos en μm	4,5	11,6	7,6
Diámetro promedio de las partículas primarias en μm	0,1	0,1	0,1
L*	60,0	60,6	60,8
a*	26,7	26,3	26,4
b*	16,4	15,3	15,7
Contenido de Cl (% en peso)	0,03	0,02	0,01
BET (m^2/g)	8,9	8,7	9,2
pH de acuerdo con norma DIN	3,3	4,3	3,7
Intensidad de color en %	105	99	97

REIVINDICACIONES

1. Pigmento de óxido de hierro con valores L^* , a^* y b^* medidos en el aclaramiento según unidades CIELAB de

5 $L^* = 58$ a 62 , en particular de 59 a 61 ,
 $a^* = 20$ a 27 , en particular de 24 a 27 ,
 $b^* = 10$ a 24 , en particular de 10 a 17 y

10 con una proporción de óxido de hierro superior al 99% en peso, con respecto al pigmento, un diámetro de cuerpo sólido promedio de $0,1$ a $500\ \mu\text{m}$, un contenido de cloruro inferior al $0,1\%$ en peso, con respecto al pigmento y una superficie BET de $6,0$ a $12,0\ \text{m}^2/\text{g}$.

15 2. Pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** las partículas primarias de los cuerpos sólidos tienen un tamaño promedio de $0,05$ a $0,5$, en particular de $0,1$ a $0,3\ \mu\text{m}$.

3. Pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el pigmento de óxido de hierro tiene un valor de pH de acuerdo con la norma DIN de $2,5$ a $4,5$, en particular de $3,1$ a $3,8$.

20 4. Pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el pigmento de óxido de hierro está formado por partículas primarias que tienen un tamaño promedio de $0,05$ a $0,5$, en particular de $0,1$ a $0,3\ \mu\text{m}$.

25 5. Pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** el pigmento de óxido de hierro tiene un valor de pH de acuerdo con la norma DIN de $2,5$ a $4,5$, en particular de $3,1$ a $3,8$.

6. Pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** tiene un contenido de cloruro inferior al $0,1\%$ en peso, con respecto al pigmento.

30 7. Procedimiento para la preparación de pigmento de óxido de hierro según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** se deshidratan completamente gotas de una solución de cloruro de hierro para formar cuerpos sólidos que se calcinan a continuación para reducir su contenido de cloruro.

35 8. Procedimiento para la preparación de pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** el cloruro de hierro de la solución de cloruro de hierro es FeCl_2 o FeCl_3 .

9. Procedimiento para la preparación de pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** las gotas tienen un diámetro promedio de 1 a $1000\ \mu\text{m}$, en particular de 5 a $150\ \mu\text{m}$.

40 10. Procedimiento para la preparación de pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la deshidratación tiene lugar a una temperatura de 80 a $300\ ^\circ\text{C}$, en particular de 100 a $160\ ^\circ\text{C}$.

45 11. Procedimiento para la preparación de pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la calcinación se realiza a temperaturas de 200 a $900\ ^\circ\text{C}$, en particular de 650 a $750\ ^\circ\text{C}$.

12. Procedimiento para la preparación de pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** tras la descloración tiene lugar un tratamiento térmico a temperaturas de 200 a $900\ ^\circ\text{C}$, dado el caso poniendo en contacto vapor con el cuerpo sólido, durante tiempos de permanencia de $10\ \text{min}$ a $6\ \text{h}$.

50 13. Procedimiento para la preparación de pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** el tiempo de permanencia total de los cuerpos sólidos a temperaturas superiores a $300\ ^\circ\text{C}$ durante la deshidratación y la calcinación se encuentra entre $1\ \text{s}$ y $90\ \text{min}$, en particular entre $1\ \text{min}$ y $70\ \text{min}$.

55 14. Procedimiento para la preparación de pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** adicionalmente tras la calcinación se enfrían los cuerpos sólidos y se lavan a continuación con agua.

60 15. Procedimiento para la preparación de pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** todas las etapas de preparación se realizan en el mismo reactor o en distintos reactores.

65 16. Procedimiento para la preparación de pigmento de óxido de hierro de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 15, **caracterizado por que** los cuerpos sólidos se muelen a continuación tras la calcinación, en particular con un molino de chorro, un molino pendular o con un molino separador mecánico, hasta que se consigue un tamaño promedio de $0,05$ a $0,5$, en particular de $0,1$ a $0,3\ \mu\text{m}$.

17. Uso de pigmentos de óxido de hierro según una de las reivindicaciones 1 a 6 en el sector de la construcción, para pinturas y barnices, como materia prima para la fabricación de ferritas duras y blandas, para la fabricación de catalizadores, para la tinción de papel y para la aplicación con sustancias coloreadas en el sector alimentario y/o en el sector de la cosmética.

5 18. Uso de pigmentos de óxido de hierro según una de las reivindicaciones 1 a 3 en el sector de la construcción y/o para la preparación de catalizadores.

10 19. Uso de pigmentos de óxido de hierro según una de las reivindicaciones 4 a 6 en el sector de la construcción, para pinturas y barnices, como materia prima para la fabricación de ferritas duras y blandas, para la fabricación de catalizadores, para la tinción de papel y para la aplicación con sustancias coloreadas en el sector alimentario y/o en el sector de la cosmética.

Fig. 1

