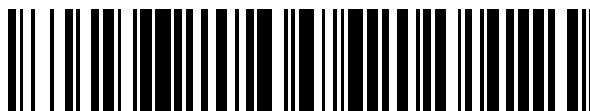


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 882**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2004 PCT/EP2004/002178**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.09.2004 WO04083318**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2004 E 04717050 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 1606355**

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

30 Prioridad:

**17.03.2003 DE 10311550**

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

**10.04.2018**

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)  
LIP-INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS  
51369 LEVERKUSEN, DE**

72 Inventor/es:

**MEISEN, ULRICH y  
MLECZKO, LESLAW**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 662 882 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 cuerpos sólidos medio de 10 a 500  $\mu\text{m}$  así como a su preparación y uso.

Existen diferentes procedimientos para preparar pigmentos de óxido de hierro rojos:

10 a) Procedimiento Laux

el procedimiento Laux parte de nitrobenzoceno y metal Fe y da como resultado primero 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 resulta sencillo de dominar, puesto que para el ajuste del tamaño de partícula deseado tienen que utilizarse porcentajes variables de productos químicos de control. Aparte de eso, la tecnología de aparato necesaria es exigente y correspondientemente cara. Además, durante la reacción, se produce como segundo producto anilina, que, a causa de sus propiedades, hace necesarias medidas especiales de higiene en el trabajo.

20 Para el rojo de óxido de hierro preparado por el procedimiento Laux, resulta desventajoso que el rojo de óxido de hierro tenga una tendencia a la floculación en el barniz así como a la aglomeración. Aparte de eso, el rojo de óxido de hierro preparado por el procedimiento Laux levanta polvo y presenta un alto valor de pH DIN (6).

25 b) Procedimiento de precipitación

La preparación de rojo de óxido de hierro según un procedimiento de precipitación directa está descrito en el documento US-5 421 878. El procedimiento de precipitación directa resulta difícil desde el punto de vista técnico del procedimiento, puesto que  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  solo es accesible en un intervalo estrecho y la reacción no resulta sencilla de dominar. El rojo de óxido de hierro preparado por el procedimiento de precipitación tiene la desventaja de altas cargas de sal que contaminan las aguas residuales y, con ello, resultan preocupantes desde el punto de vista ecológico.

Los rojos de óxido de hierro preparados por 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 DIN (4,5 a 6).

35 c) Procedimiento hidrotermal

El procedimiento hidrotermal está descrito en el documento DE-A-19917786. Según el procedimiento hidrotermal, se pueden preparar buenos pigmentos de óxido de hierro para aplicaciones de mayor calidad, en particular para pinturas y barnices. Sin embargo, en este caso, los altos costes de procedimiento debido a la tecnología de impresión repercuten desventajosamente. Por este motivo, este procedimiento no es adecuado para aplicaciones más sencillas en las cuales son necesarios productos baratos.

Los pigmentos de óxido de hierro preparados por el procedimiento hidrotermal tienen, aparte de altos costes de producción, además la desventaja de que levantan polvo.

45 d) Procedimiento Penniman-Zoph

El procedimiento hidrotermal está descrito en el documento DE-A-19958168. De acuerdo con el procedimiento Penniman-Zoph, se preparan pigmentos de óxido de hierro por que el metal ferroso se disuelve añadiendo un germen de rojo de óxido de hierro y se oxida. En este sentido, por regla general, para la producción del germen se utiliza ácido nítrico, de manera que en las aguas residuales se encuentra nitrato o amoníaco que tiene que eliminarse con un alto esfuerzo técnico en cuanto al procedimiento. En el caso del procedimiento hidrotermal y en el caso del procedimiento de precipitación, esto da lugar a altos costes de producción que limitan la aplicación de dichos pigmentos a unos pocos ámbitos.

Los rojos de óxido de hierro preparados por el procedimiento hidrotermal tienen, aparte de un procedimiento de preparación costoso y contaminante, además la desventaja de que levantan polvo y presentan un alto valor de pH DIN (4,5 a 6).

60 e) Sobrecalentamiento de materiales que contienen hierro

El sobrecalentamiento de materiales que contienen hierro está descrito en el documento EP-A-0 911 369. Por el sobrecalentamiento de amarillo de óxido de hierro, negro de óxido de hierro u otras sustancias sólidas metálicas u oxídicas que contienen hierro se puede preparar rojo de óxido de hierro. Debido a las altas temperaturas necesarias, la calidad de los pigmentos de óxido de hierro preparados a partir de ellos sufre. Para preparar pigmentos de óxido

de hierro de alta calidad, son necesarios así compuestos precursores de alta calidad que encarecen el procedimiento.

5 Aparte de eso, los pigmentos de óxido de hierro preparados por el sobrecalentamiento de materiales que contienen hierro tienen la desventaja de que son relativamente duros y tienen que molerse de manera costosa. Aparte de eso, los rojos de óxido de hierro preparados por el sobrecalentamiento de materiales que contienen hierro levantan polvo.

f) Descomposición de  $\text{FeSO}_4$

10 La descomposición de sulfato de hierro(II) a altas temperaturas da como resultado rojo de óxido de hierro y  $\text{SO}_2$ , que puede hacerse reaccionar para formar ácido sulfúrico. Este procedimiento requiere altos gastos relacionados con la tecnología de aparatos a causa de las altas temperaturas necesarias y la corrosividad de los gases que se producen.

15 Los rojos de óxido de hierro preparados por la descomposición de  $\text{FeSO}_4$  tienen, aparte de las desventajas del procedimiento de preparación descritas, además la desventaja de que levantan polvo. Para numerosas aplicaciones en el sector de la entintación de piezas de hormigón, pinturas de dispersión y entintaciones de papel, se utilizan entretanto granallas, puesto que estas levantan poco polvo, tienen mucha fluidez y se dispersan bien. En el caso de los procedimientos de granulación usuales, se parte de polvos que se usan con un aglutinante y, a continuación, se granulan. Los procedimientos de granulación usuales son granulación por pulverización, granulación por prensado y  
20 granulación en plato.

g) Pirohidrólisis de  $\text{FeCl}_2$  o  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$

25 La pirohidrólisis se ha desarrollado desde aproximadamente 1960 para la maduración industrial y servía primero principalmente para la recuperación de HCl de soluciones corrosivas ( $\text{FeCl}_2$ ). Con el paso del tiempo, se ha convertido en un procedimiento significativo para la obtención de materias primas de óxido, especialmente de óxidos de hierro. Las ventajas de este procedimiento son que puede hacerse funcionar continuamente, usa materias primas líquidas, resulta económico y no usa ningún subproducto ni productos químicos de proceso y, por este motivo, es especialmente respetuosos con el medio ambiente.

30 Este procedimiento se utiliza ampliamente en la industria metalúrgica. En este sentido, el producto principal es el ácido clorhídrico recuperado (en numerosos casos, también ácido fluorhídrico o ácido nítrico) que, a su vez, se utiliza para decapar acero. Como subproducto se produce óxido de hierro, que primero se volvió a suministrar al alto horno. Por etapas de purificación especiales del baño decapante (solución de  $\text{FeCl}_2$ ), se logra producir óxidos de hierro  
35 puros para la industria de la ferrita. En el caso de esta aplicación, es necesaria una composición química definida de manera precisa y lo más constante posible y un menor grado de impurezas. Se necesitan óxidos sinterizados de manera relativamente dura con un contenido de cloruro lo más bajo posible. La superficie específica (determinada según el método BET) asciende habitualmente a 3-5  $\text{m}^2/\text{g}$ , dependiendo de la temperatura de reacción de la descomposición. En casos concretos, también pueden conseguirse superficies BET de 10  $\text{m}^2/\text{g}$ . El procedimiento está descrito detalladamente en artículos y patentes (Kladnig, W. & Karner, W.; cfi/Ber DKG 67 (1990), 80; documento EP-A-0850881).

45 A causa de la menor superficie específica de dichos productos, estos no son adecuados para aplicaciones de pigmento de alta calidad, puesto que presentan un matiz azul indeseado. Los pigmentos de óxido de hierro habituales que pueden obtenerse comercialmente según el procedimiento de pirohidrólisis presentan superficies BET de entre 2 y 5,5  $\text{m}^2/\text{g}$  (escrito de empresa Bailey-PVS Oxides L.L.C.; escrito de empresa ThyssenKrupp Stahl 05/2000). Estos productos también presentan un matiz azul a causa de su menor superficie específica y, por lo tanto, no son adecuados para aplicaciones de pigmento de alta calidad.

50 En el documento EP911369 se describen pigmentos de óxido de hierro con lugares de color  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  determinados que, sin embargo, presentan en los ejemplos un diámetro de cuerpos sólidos medio por debajo de 10  $\mu\text{m}$ .

55 En G. Buxbaum: «Industrial Inorganic Pigments», 1998, editorial Wiley VCH, Weinheim, documento XP002289707, se revela que las propiedades ópticas de los pigmentos de óxido de hierro dependen del tamaño de partícula.

De acuerdo con el documento EP850881, se revela un procedimiento para preparar óxidos de hierro con bajos contenidos de cloruro residual a partir de soluciones de ácido clorhídrico que contienen cloruro de hierro en un torrefactor de pulverización, realizándose la deshidratación y la calcinación, sin embargo, en una etapa en lugar de  
60 en dos etapas.

La invención se basó en el objetivo de preparar un pigmento de óxido de hierro rojo que levante poco polvo y que fluya libremente, que presente buenas propiedades de color, es decir, ningún matiz azul, incluso sin aglutinantes.

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

L\* = 58 a 62, en particular de 59 a 60,5,  
 a\* = 22 a 27, en particular de 23 a 26,  
 b\* = 10 a 24, en particular de 10 a 15 y

5 con un porcentaje de óxido de hierro mayor del 99 % en peso, con respecto al pigmento, y un diámetro de cuerpos sólidos medio de 10 a 500 µm.

10 En el contexto de esta solicitud, por «cuerpos sólidos» se entienden esferas o esferas huecas, pudiendo incluir las esferas huecas uno o varios orificios. La mayoría de los cuerpos sólidos, es decir, más del 50 %, consta de esferas huecas. Una fotocopia de los cuerpos sólidos de acuerdo con la invención está representada en la fig. 1.

Los cuerpos sólidos de los pigmentos de óxido de hierro presentan preferentemente una superficie BET de 6,0 a 12,0 m<sup>2</sup>/g.

15 Los cuerpos sólidos de los pigmentos de óxido de hierro constan de partículas primarias que poseen preferentemente un tamaño medio de 0,05 a 0,5, preferentemente de 0,1 a 0,3 µm. Las partículas primarias son asimismo componente de la invención.

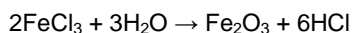
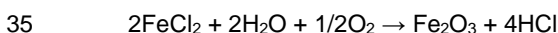
20 El pigmento de óxido de hierro posee preferentemente un valor de pH DIN de 2,5, a 4,0, preferentemente de 2,8 a 3,5.

Asimismo, resulta preferente que el porcentaje de cloruro ascienda al 0,1 % en peso o menos, con respecto al pigmento.

25 Asimismo, resulta preferente que el pigmento de óxido de hierro conste de partículas primarias que tengan un tamaño medio de 0,05 a 0,5, preferentemente de 0,1 a 0,3 µm.

30 Además, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la invención, caracterizado por que se deshidratan gotas de una solución de cloruro de hierro acuosa en una primera etapa para formar cuerpos sólidos que, a continuación, se calcinan en una segunda etapa.

En el contexto de esta solicitud, por «calcinción» se entiende la descomposición térmica de la solución de cloruro de hierro según una de las siguientes ecuaciones de reacción:



40 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente de manera que la solución de cloruro de hierro, en la que el cloruro de hierro de la solución de cloruro de hierro está presente como FeCl<sub>2</sub> y/o FeCl<sub>3</sub>, se pulveriza en un reactor por una tobera de una sustancia o de dos sustancias, de manera que se producen gotas con un diámetro medio de 50 a 1000 µm.

45 La deshidratación tiene lugar preferentemente a una temperatura de 300 °C a 900 °C, preferentemente de 400 a 700 °C. La deshidratación puede generarse, por ejemplo, en un reactor por gases de combustión, calentamiento eléctrico, calefacción por microondas u ondas electromagnéticas. A este respecto, los gases de combustión pueden guiarse en corriente paralela o a contracorriente. El gas se separa del pigmento de óxido de hierro preferentemente dentro o fuera del reactor y se procesa para formar solución de ácido clorhídrico.

50 La calcinción se lleva a cabo a temperaturas de 200 a 800 °C.

La calcinción puede tener lugar por un tratamiento térmico al ponerse en contacto vapor de agua con el cuerpo sólido a temperaturas de 200 a 400 °C. El tratamiento térmico puede tener lugar en el mismo o en un reactor separado.

55 A continuación de la calcinción, puede llevarse a cabo otro tratamiento térmico a temperaturas de 200 a 800 °C. En el caso de este tratamiento térmico, las partículas primarias crecen, mediante lo cual se mejoran las propiedades de los colores. Este tratamiento térmico puede tener lugar en el mismo o en un reactor separado.

60 Todo el tiempo de permanencia de las gotas/cuerpos sólidos a temperaturas de más de 300 °C durante la deshidratación y la calcinción se encuentra preferentemente entre 1 segundo y 90 minutos, preferentemente entre 5 minutos y 70 minutos.

65 Adicionalmente, tras la deshidratación, o bien antes o bien después de la calcinción, los cuerpos sólidos pueden refrigerarse y a continuación lavarse con agua.

Todas las etapas de preparación pueden llevarse a cabo en el mismo reactor o en distintos reactores.

5 Preferentemente, se ajustan los siguientes parámetros de reacción: inyectar en el reactor una solución acuosa de  $\text{FeCl}_2$  con un contenido de 100 a 400 g/l de  $\text{FeCl}_2$  con una tobera de dos sustancias, de manera que se producen gotas con un diámetro medio de 50 a 200  $\mu\text{m}$ . Ajustar la temperatura de reacción de 300 a 600 °C en el reactor. Deshidratación posterior en el mismo reactor a temperaturas de 600 a 800 °C. Eliminación del cloruro por conducción de vapor por un apilamiento del producto de 200 a 400 °C. Tratamiento térmico posterior a temperaturas de 600 a 800 °C.

10 Por el procedimiento de preparación se obtienen pigmentos de óxido de hierro rojo amarillentos que son adecuados para un amplio espectro de utilización. Aparte de eso, en el sentido de la invención, estos pigmentos de óxido de hierro pueden prepararse exentos de aglutinante. Según el procedimiento de acuerdo con la invención, se obtienen cuerpos sólidos. Los cuerpos sólidos se obtienen mayoritariamente como esferas huecas.

15 Para algunas aplicaciones, en particular en el ámbito de las pinturas y barnices, son necesarios polvos finamente molidos. Por este motivo, los cuerpos sólidos pueden molerse a continuación tras la calcinación hasta que se alcanza un tamaño medio de 0,05 a 0,5, preferentemente de 0,1 a 0,3  $\mu\text{m}$ . Como aparato de molienda se aprovecha preferentemente un molino de chorro, un molino pendular o con un molino separador mecánico.

20 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 entintación de papel y para la aplicación en sustancias coloreadas en alimentos y/o en el sector de la cosmética.

25 En el contexto de la presente invención, por aplicaciones en el sector de la construcción se entienden aplicaciones en revoques, adoquines, mezclas de mortero, etc. Aparte de eso, el pigmento de óxido de hierro producido en el reactor puede envasarse y emplearse inmediatamente tras la refrigeración.

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

35 Para algunas aplicaciones son necesarios polvos finamente molidos. Por este motivo, los pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la invención pueden usarse 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 entintación de papel y para la aplicación en sustancias coloreadas en alimentos y/o en el sector de la cosmética.

La invención debería explicarse por los siguientes ejemplos:

#### 40 Ejemplos

##### Disposición experimental

45 La medición de la iluminación (intensidad del color) de las partículas obtenidas se realiza como está indicado en el documento EP-A-911369, página 6, línea 9 a página 7, línea 26.

El tamaño de partícula se determinó por grabaciones electrónicas de transmisión (partículas primarias) o grabaciones de microscopía electrónica de barrido (cuerpos sólidos, entre otras cosas, como esferas huecas).

50 La determinación de los componentes secundarios metálicos se realizó por ICP-OES. El ICP-OES es un procedimiento para determinar elementos que están presentes en menor concentración en una muestra acuosa. En este sentido, se trata de un procedimiento espectroscópico en el que se estimula el elemento que va a determinarse y se mide la luz emitida de la transición al estado inicial, que es característica para cada elemento (OES = *optical emission*, emisión óptica). La estimulación sucede por una antorcha de plasma (ICP = *inductive coupled plasma*, plasma acoplado inductivamente). El límite de detección de los métodos de determinación asciende a 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

La determinación del contenido de cloruro se determinó argentométricamente con determinación del punto final potenciométrico. El límite de detección de los métodos de determinación asciende a 50 mg/kg.

60 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.

##### Ejemplo 1

65 En un reactor de torrefacción de pulverización se pulverizó una solución acuosa de cloruro de hierro(II) con una concentración de 340 g/l de  $\text{FeCl}_2$  y un contenido de HCl de 10 g/l a una temperatura de 600 °C en el reactor. El

rendimiento ascendió a 14 l de solución por hora. El material separado en el ciclón se condujo a la corriente de alimentación. El tiempo de permanencia en el reactor ascendió a 10 segundos. Se produjeron cuerpos sólidos, entre otras cosas, en forma de esferas huecas, con un diámetro de cuerpos sólidos medio de 80 a 400  $\mu\text{m}$ .

- 5 Tras la refrigeración, el material separado se lavó con agua hasta que se alcanzó un contenido de cloruro de menos del 0,1 % en peso.

Tras el lavado, el material se calcinó en un horno de mufla de laboratorio a 800 °C durante 60 minutos. Todo el tiempo de permanencia a temperaturas de más de 300 °C ascendió así a 60 minutos 10 segundos.

10

El producto final tenía las siguientes propiedades:

- Diámetro medio de los cuerpos sólidos: 200  $\mu\text{m}$
- Diámetro medio de las partículas primarias: 0,2  $\mu\text{m}$
- 15 -  $L^*$ : 58,4 (iluminación)
- $a^*$ : 24,4 (iluminación)
- $b^*$ : 13,4 (iluminación)
- Contenido de Cl: 0,1 % en peso
- Superficie BET: 6,1  $\text{m}^2/\text{g}$
- 20 - ph DIN: 2,9

### Ejemplo 2

25 En un reactor de torrefacción de pulverización se pulverizó una solución acuosa de cloruro de hierro(II) con una concentración de 340 g/l de  $\text{FeCl}_2$  y un contenido de HCl de 10 g/l a una temperatura de 560°C en el reactor. El rendimiento ascendió a 14 l de solución por hora. El material separado en el ciclón se condujo a la corriente de alimentación. El tiempo de permanencia en el reactor ascendió a 10 segundos. Se produjeron cuerpos sólidos, entre otras cosas, en forma de esferas huecas, con un diámetro de cuerpos sólidos medio de 100 a 500  $\mu\text{m}$ .

- 30 Tras la refrigeración, el material separado se lavó con agua hasta que se alcanzó un contenido de cloruro de menos del 0,1 % en peso.

Tras el lavado, el material se calcinó en un horno de mufla de laboratorio a 750°C durante 60 minutos. La velocidad de refrigeración ascendió a 130 °C por minuto. Todo el tiempo de permanencia a temperaturas de más de 300 °C ascendió así a 60 minutos 10 segundos.

35

El producto final tenía las siguientes propiedades:

- Diámetro medio de los cuerpos sólidos: 300  $\mu\text{m}$
- 40 - Diámetro medio de las partículas primarias: 0,2  $\mu\text{m}$
- $L^*$ : 58,9 (iluminación)
- $a^*$ : 24,3 (iluminación)
- $b^*$ : 13,2 (iluminación)
- Contenido de Cl: 0,07 % en peso
- 45 - Superficie BET: 9,6  $\text{m}^2/\text{g}$
- ph DIN: 3,4

### Ejemplo 3

50 En un reactor de torrefacción de pulverización se pulverizó una solución acuosa de cloruro de hierro(II) con una concentración de 340 g/l de  $\text{FeCl}_2$  y un contenido de HCl de 10 g/l a una temperatura de 560°C en el reactor. El rendimiento ascendió a 14 l de solución por hora. El material separado en el ciclón se condujo a la corriente de alimentación. El tiempo de permanencia en el reactor ascendió a 10 segundos. Se produjeron cuerpos sólidos, entre otras cosas, en forma de esferas huecas, con un diámetro de cuerpos sólidos medio de 100 a 500  $\mu\text{m}$ .

55

Tras la refrigeración, el material separado se lavó con agua hasta que se alcanzó un contenido de cloruro de menos del 0,1 % en peso.

Tras el lavado, el material se calcinó en un horno de mufla de laboratorio a 800 °C durante 60 minutos. La velocidad de refrigeración ascendió a 150 °C por minuto. Todo el tiempo de permanencia a temperaturas de más de 300 °C ascendió así a 60 minutos 10 segundos.

60

El producto final tenía las siguientes propiedades:

- 65 - Diámetro medio de los cuerpos sólidos: 300  $\mu\text{m}$
- Diámetro medio de las partículas primarias: 0,2  $\mu\text{m}$

- L\*: 58,9 (iluminación)
  - a\*: 23,8 (iluminación)
  - b\*: 11,9 (iluminación)
  - Contenido de Cl: 0,06 % en peso
- 5
- Superficie BET: 7,2 m<sup>2</sup>/g
  - ph DIN: 3,2

**Ejemplo comparativo respecto al ejemplo 2 y 3**

10 El material de los ejemplos 2 y 3 se investigó tras el lavado sin calcinación posterior en el horno de mufla de laboratorio y presentó las siguientes propiedades:

- Diámetro medio de los cuerpos sólidos: 300 µm
  - Diámetro medio de las partículas primarias: 0,2 µm
- 15
- L\*: 60,8 (iluminación)
  - a\*: 23,5 (iluminación)
  - b\*: 23,1 (iluminación)
  - Contenido de Cl: 0,09 % en peso
  - Superficie BET: 20 m<sup>2</sup>/g
- 20

**Ejemplo comparativo 2**

En un reactor de torrefacción de pulverización se pulverizó una solución acuosa de cloruro de hierro(II) con una concentración de 340 g/l de FeCl<sub>2</sub> y un contenido de HCl de 10 g/l a una temperatura de 660°C en el reactor. El rendimiento ascendió a 14 l de solución por hora. El material separado en el ciclón se condujo a la corriente de alimentación. El tiempo de permanencia en el reactor ascendió a 10 segundos. Se produjeron cuerpos sólidos, entre otras cosas, en forma de esferas huecas, con un diámetro de cuerpos sólidos medio de 100 a 500 µm.

25

Tras la refrigeración, el material separado se lavó con agua hasta que se alcanzó un contenido de cloruro de menos del 0,1 % en peso.

30

El producto final tenía las siguientes propiedades:

- Diámetro medio de los cuerpos sólidos: 250 µm
- 35
- Diámetro medio de las partículas primarias: 0,2 µm
  - L\*: 59,0 (iluminación)
- 40
- a\*: 20,9 (iluminación)
  - b\*: 10,9 (iluminación)
- 45
- Contenido de Cl: 0,09 % en peso
  - Superficie BET: 7,2 m<sup>2</sup>/g

**Visión de conjunto de los ejemplos**

	Ejemplos			Ejemplos comparativos	
	1	2	3	2+3	2
Deshidratación en °C	600	560	560	560	660
Tiempo de deshidratación en segundos	10	10	10	10	10
Calcinación en °C	800	750	800	-	-
Tiempo de la calcinación en minutos	60	60	60	-	-
Tiempo de permanencia total	60:10	60:10	60:10	:10	:10
Diámetro medio de los cuerpos sólidos en µm	200	300	300	300	250
Diámetro medio de las partículas primarias en µm	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
L*	58,4	58,9	58,9	60,8	59,0

ES 2 662 882 T3

a*	24,4	24,3	23,8	23,5	20,9
b*	13,4	13,2	11,9	23,1	10,9
Contenido de Cl (% en peso)	0,1	0,07	0,06	0,09	0,09
BET (m <sup>2</sup> /g)	6,1	9,6	7,2	20	7,2
ph DIN	2,9	3,4	3,2	-	-



## REIVINDICACIONES

1. Pigmento de óxido de hierro con valores  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ , medidos en iluminación según unidades CIELAB, de
- 5  $L^* = 58$  a  $62$ , en particular de  $59$  a  $60,5$ ,  
 $a^* = 22$  a  $27$ , en particular de  $23$  a  $26$ ,  
 $b^* = 10$  a  $24$ , en particular de  $10$  a  $15$  y
- 10 con un porcentaje de óxido de hierro mayor del 99 % en peso, con respecto al pigmento, y un diámetro de cuerpos sólidos medio de  $10$  a  $500 \mu\text{m}$ .
2. Pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** los cuerpos sólidos tienen una superficie BET de  $6,0$  a  $12,0 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- 15 3. Pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** las partículas primarias de los cuerpos sólidos poseen un tamaño medio de  $0,05$  a  $0,5$ , en particular de  $0,1$  a  $0,3 \mu\text{m}$ .
4. 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 DIN de  $2,5$ , a  $4,0$ , en particular de  $2,8$  a  $3,5$ .
- 20 5. Pigmento de óxido de hierro de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el pigmento de óxido de hierro tiene un contenido de cloruro del  $0,1$  % en peso o menor, con respecto al pigmento.
- 25 6. Pigmento de óxido de hierro de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el pigmento de óxido de hierro consta de partículas primarias que tiene un tamaño medio de  $0,05$  a  $0,5$ , en particular de  $0,1$  a  $0,3 \mu\text{m}$ .
- 30 7. Procedimiento para la preparación del pigmento de óxido de hierro según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** se deshidratan gotas de una solución de cloruro de hierro en una primera etapa para formar cuerpos sólidos que, a continuación, se calcinan en una segunda etapa para reducir su contenido de cloruro.
8. Procedimiento para la preparación del 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  $\text{FeCl}_2$  o  $\text{FeCl}_3$ .
- 35 9. Procedimiento para la preparación del pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** las gotas tienen un diámetro medio de  $50$  a  $1000 \mu\text{m}$ .
10. Procedimiento para la preparación del pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la deshidratación tiene lugar a una temperatura de  $300$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , en particular de  $400$  a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 40 11. Procedimiento para la preparación del pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la calcinación se lleva a cabo a temperaturas de  $200$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 45 12. Procedimiento para la preparación del pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la decloración tiene lugar mediante un tratamiento térmico al ponerse en contacto vapor con el cuerpo sólido a temperaturas de  $200$  a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 50 13. Procedimiento para la preparación de pigmentos de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** se lleva a cabo un segundo tratamiento térmico a temperaturas de  $200$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .
14. Procedimiento para la preparación del pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** todo el tiempo de permanencia de las gotas/cuerpos sólidos a temperaturas de más de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  durante la deshidratación y la calcinación se encuentra entre  $1$  segundo y  $90$  minutos, en particular entre  $5$  minutos y  $70$  minutos.
- 55 15. Procedimiento para la preparación del pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** adicionalmente, tras la deshidratación, o bien antes o bien después de la calcinación, los cuerpos sólidos se refrigeran y a continuación se lavan con agua.
- 60 16. Procedimiento para la preparación del pigmento de óxido de hierro de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** todas las etapas de preparación se llevan a cabo en el mismo reactor o en distintos reactores.
- 65 17. Procedimiento para la preparación del 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 después de la calcinación, en particular

con un molino de chorro, con un molino pendular o con un molino separador mecánico, hasta que se alcanza un tamaño medio de 0,05 a 0,5, en particular de 0,1 a 0,3  $\mu\text{m}$ .

- 5 18. 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 preparación de ferritas duras y blandas, para la preparación de catalizadores, para la entintación de papel y para la aplicación en sustancias coloreadas en alimentos y/o en el sector de la cosmética.
- 10 19. Uso de pigmentos de óxido de hierro según una de las reivindicaciones 1 a 5 en el sector de la construcción y/o para la preparación de catalizadores.
- 15 20. Uso de pigmento de óxido de hierro según la reivindicación 6 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 entintación de papel y para la aplicación en sustancias coloreadas en alimentos y/o en el sector de la cosmética.

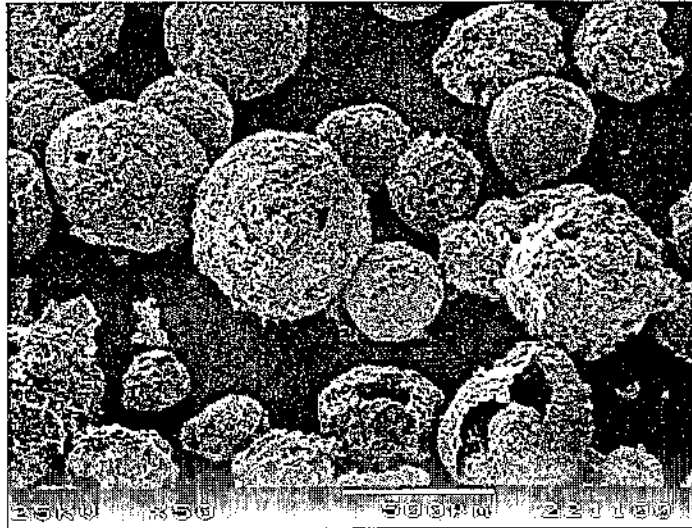


Fig. 1