

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 957**

51 Int. Cl.:

C01B 25/38 (2006.01)

C01B 25/40 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.01.2013 PCT/EP2013/050011**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2013 WO13110476**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.01.2013 E 13700262 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 2802531**

54 Título: **Fosfatos de hierro (III) condensados**

30 Prioridad:

10.01.2012 DE 102012100128

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

16.05.2019

73 Titular/es:

**CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG (100.0%)
Rheinstrasse 27
55257 Budenheim, DE**

72 Inventor/es:

**BÜHLER, GUNNAR y
STAY, MANOLA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 712 957 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

Fosfatos de hierro (III) condensados

Objeto de la invención

5 La invención se refiere a fosfato de hierro (III) condensado de la fórmula general $Fe_{n=2}(P_nO_{3n+1})_3 \cdot xH_2O$, con ≥ 2 y $x \leq 9$, así como a un procedimiento para su preparación. El fosfato de hierro (III) condensado se adecúa, en virtud de sus propiedades, entre otros, para uso como aditivo para alimentos para el enriquecimiento de sustancias minerales.

Antecedentes de la invención

10 Pirofosfato de hierro (III) (FePP) se emplea, entre otros, como fuente de hierro en el sector de la alimentación de seres humanos y animales, así como en la fertilización de plantas. En el caso de empleo en la alimentación de seres humanos y animales, el pirofosfato de hierro (III) tiene la ventaja de que normalmente su influencia sobre las propiedades sensoriales del alimento es despreciable.

15 La deficiencia de hierro afecta aproximadamente a un cuarto de la población de la tierra y puede tener amplias consecuencias, dado que el hierro se requiere en organismos para una pluralidad de funciones fisiológicas, p. ej., el transporte de oxígeno de los pulmones al tejido, el transporte de electrones en células, y como cofactor para reacciones enzimáticas.

20 La preparación de pirofosfato de hierro (III) (FePP) según el estado de la técnica tiene lugar, por lo general, mediante intercambio de cationes-aniones aprovechando el escaso producto de solubilidad de FePP. Para ello, una sal de hierro hidrosoluble, la mayoría de las veces sulfato de hierro, cloruro de hierro, citrato de hierro, o similares, se hace reaccionar con un difosfato alcalino, tal como, por ejemplo, pirofosfato tetrasódico (TSPP) o dihidrógeno-pirofosfato disódico (pirofosfato sódico ácido; SAPP) en solución acuosa. Si se utilizan sales de Fe (II), entonces tiene que tener lugar una oxidación a Fe (III) mediante la adición de un agente oxidante adecuado. La introducción o bien completación de la precipitación del FePP a partir de la solución acuosa tiene lugar a menudo mediante control del valor del pH en el intervalo de aproximadamente 3.

25 Después de la precipitación, el sólido se separa habitualmente de la solución, p. ej., mediante filtración. Si el FePP se prepara, por ejemplo, mediante reacción de cloruro de hierro o sulfato de hierro con TSPP o SAPP, se forman cantidades equimolares de NaCl o Na_2SO_4 . Sales extrañas de este tipo y otras no son deseadas por norma general y no deben permanecer en el producto final, dado que pueden perturbar en el caso de la posterior aplicación del producto, por ejemplo, mediante modificación del color, influencia sobre el sabor, formación de grumos o reacciones químicas indeseadas con otros componentes de la formulación. Con el fin de separar cationes y aniones indeseados, la torta de filtración obtenida debe ser por lo tanto lavada intensamente. Después del secado, el FePP se obtiene en forma de un polvo parduzco a amarillo-blanco, en función de la magnitud y el tipo de las impurezas con iones extraños.

35 Según los métodos de preparación conocidos, se obtiene FePP de diferentes etapas de hidrato $Fe_4(P_2O_7)_3 \cdot xH_2O$, precipitando los sólidos aislados de modo amorfo y, por lo tanto, no pudiendo ser caracterizados o bien identificados estructuralmente a través de métodos de rayos X en relación con la fórmula aditiva química. Sin embargo, para la caracterización pueden determinarse los contenidos de los constituyentes principales Fe, P_2O_5 y H_2O (a través de la pérdida por calcinación GV). Además, mediante espectroscopía IR se puede establecer la presencia de una banda de pirofosfato con ayuda de una oscilación del grupo $O_3P-O-PO_3$.

40 El FCC (Código Químico de Alimentación) americano de Estados Unidos, una colección de patrones monográficos y procedimientos de ensayo para la determinación de la pureza y calidad de productos químicos alimenticios, reconocidos internacionalmente, se orienta en relación con las normas para el pirofosfato de hierro (III) (pirofosfato férrico (FePP) en un compuesto de la fórmula $Fe_4(P_2O_7)_3 \cdot 9 H_2O$ que, referido al compuesto idealmente puro, debe presentar los siguientes contenidos (en % en peso) de los distintos constituyentes, expresándose los contenidos como es habitual en forma de Fe_2O_3 , P_2O_5 y H_2O (= pérdida por calcinación GV):

45

	<u>$Fe_4(P_2O_7)_3 \cdot 9 H_2O$</u>	
	Fe_2O_3 :	35,2 %
	P_2O_5 :	46,9 %
	H_2O (GV):	17,9 %

50 El contenido en hierro (Fe) asciende a 24,6 %. Como magnitud de determinación del contenido de FePP en un producto que, condicionado por la preparación, no solo contiene FePP puro, sino también ortofosfato y/o formas de fosfato más altamente condensadas, puede recurrirse convenientemente a la relación Fe: P_2O_5 , dado que esta relación no se somete a la influencia de diferentes proporciones de agua de hidratación y humedad ligada a la superficie. La relación Fe: P_2O_5 de un FePP ideal de la fórmula $Fe_4(P_2O_7)_3 \cdot 9 H_2O$ asciende, según ello, a 0,525.

Conforme a FCC, un FePP debe satisfacer la siguiente especificación:

	Fe:	24,0 – 26,0 %
	GV:	≤ 20,0 %
	As:	≤ 3 mg/kg
5	Pb:	≤ 4 mg/kg
	Hg:	≤ 3 mg/kg

El contenido en P₂O₅ de un FePP conforme a FCC no ha sido según ello hasta ahora definido. En el caso de la preparación de un FePP conforme a FCC existe, por lo tanto, la posibilidad de respetar, mediante una variación significativa de la pérdida por calcinación (GV) en intervalos claramente por debajo del teórico 17,9 %, lo cual es tolerable conforme a la especificación, el requisito de al menos 24% de Fe. Cuanto más se separe la GV del valor teórico de 17,9 % del FePP puro, tanto menor será la probabilidad de que en el caso del presente compuesto se trate de un FePP con las propiedades consideradas según el FCC. Una GV baja requiere en la preparación del producto un elevado consumo de energía y tiene como consecuencia una coloración del producto amarillo-parda claramente creciente con una GV decreciente, lo cual es en muchos casos de aplicación una propiedad del producto indeseada.

En el caso de un contenido mínimo en Fe de 24 % conforme a FCC y la GV permitida máxima de 20 %, en el caso de la correspondiente relación Fe:P₂O₅ para FePP puro de 0,525 resulta un producto que presenta aritméticamente un contenido mínimo de 98 % de FePP.

En el caso de un contenido máximo en Fe de 26 % conforme a FCC y la GV máxima permitida de 20 %, resulta un producto que aritméticamente contiene 42,9 % de P₂O₅, lo cual permite solo un contenido de a lo sumo 81,1 % de FePP. Por consiguiente, en el caso de una constelación de este tipo deben estar presentes obligatoriamente también compuestos que no correspondan a FePP.

El documento DE 10 2009 001 204 describe, entre otros, la preparación de una solución de Fe²⁺ de ácido fosforoso, en donde compuestos oxídicos del hierro de diferente tipo se hacen reaccionar, junto con hierro elemental en soluciones acuosas de ácido ortofosfórico de diferentes concentraciones. La solución contiene exclusivamente ácido fosfórico acuoso diluido e iones Fe²⁺ disueltos.

W.M. Reiff et al., "Synthetic iron III phosphates: Topotactic transformation of Fe₂(P₂O₇)(HPO₄) to Fe₄(P₂O₇)₃ a more condensed magnetic structure", Hyperfine interactions, Springer, tomo 53, N4. 1-4, 1 de Julio de 1990, páginas 403-408, describen un proceso para la preparación de cristales de Fe₄(P₂O₇)₃, en el que Fe₂O₃ reacciona en un tubo de oro a 700°C y 3 kbar con H₃PO₄. El Fe₂(P₂O₇)(HPO₄) obtenido se calienta por encima de 800°C y se transforma en Fe₄(P₂O₇)₃, el cual está presente como un producto cristalino con una celda unitaria orto-rómbica.

Misión

La misión de la invención consistía en proporcionar nuevos fosfatos de hierro (III) condensados que se distingan, entre otros, por una sencilla capacidad de preparación en una elevada pureza, y un nuevo procedimiento para su preparación, así como su uso.

Descripción de la invención

El problema de acuerdo con la invención se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de fosfato de hierro (III) condensado de la fórmula general Fe_(n+2)(P_nO_{n+1})₃ · xH₂O con n ≥ 2 y x ≤ 9, en el que

a) se prepara una solución acuosa con contenido en iones Fe²⁺ al incorporar compuestos de hierro (II), hierro (III) o hierro (II, III) mixtos, elegidos de hidróxidos, óxidos, óxido-hidróxidos, óxido-hidratos, carbonatos e hidróxido-carbonatos, junto con hierro elemental en un medio acuoso que contiene ácido fosfórico, disolviendo los iones Fe²⁺ y haciendo reaccionar Fe³⁺ con Fe elemental (en una reacción de comproporciónación) para formar Fe²⁺ disuelto,

b) se separan sólidos eventualmente presentes de la solución de Fe²⁺ acuosa de ácido fosforoso,

c) a la solución de Fe²⁺ acuosa de ácido fosforoso se añade un agente oxidante, con el fin de oxidar hierro (II) en la solución, eligiéndose las condiciones de oxidación de modo que no precipiten fosfatos de hierro (III), manteniendo la temperatura de la solución de reacción durante la adición del agente oxidante mediante refrigeración de la solución de reacción y/o mediante el ajuste de la velocidad de adición del agente oxidante en el intervalo de 10°C a ≤ 60°C,

d) después de finalizada la reacción de oxidación de la solución de Fe³⁺ acuosa obtenida, se añaden polifosfatos en forma de ácido polifosfórico o sus sales como sólidos o como solución acuosa, precipitando fosfato de hierro (III) condensado como sólido,

e) el fosfato de hierro (III) condensado precipitado se separa de la solución de reacción.

5 En el procedimiento de acuerdo con la invención, las sustancias de partida (compuestos de hierro, hierro elemental) se emplean en forma de polvo, preferiblemente con tamaños de grano D50 en el intervalo de 0,01 μm a 300 μm , y se mezclan y se hacen reaccionar directamente con el medio acuoso con contenido en ácido fosfórico, preferiblemente con ácido fosfórico diluido. Alternativamente, las sustancias de partida, o una parte de las sustancias de partida, pueden generarse de forma reciente primeramente a través de una precipitación y eventualmente una calcinación subsiguiente y después pueden continuar elaborándose como torta de filtración. Se forma una suspensión (de negro a parda a roja) coloreada o bien enturbiada por la proporción de sólidos de la materia prima.

10 Cuando aquí se habla de disolvente acuoso, esto abarca formas de realización que contienen exclusivamente agua como medio líquido, pero también aquellas formas de realización en las que el medio líquido se compone en una parte predominante preferiblemente de agua, pero también puede contener proporciones de disolventes o bien líquidos orgánicos y/o iónicos miscibles con agua. Es conocido que adiciones de disolvente de este tipo pueden tener una influencia sobre el crecimiento del cristal y, con ello, sobre la morfología resultante del producto.

15 En el medio acuoso con contenido en ácido fosfórico se produce entre Fe^{3+} de la materia prima de hierro y el hierro elemental una reacción redox, formándose en una comproporciónación Fe^{2+} soluble. La tanda de reacción se calienta en aproximadamente 2 a 25°C en función de la materia prima, cuando el calor de la reacción resultante no sea evacuado, lo cual no es necesario, en principio. Después de que remita la reacción, la tanda se calienta bajo agitación a temperaturas superiores, preferiblemente por debajo de 65°C, reaccionando los sólidos incorporados, en función de la composición y pureza, más o menos de forma completa bajo la formación de una solución de Fe^{2+} de color típicamente verde. La duración de la reacción depende, entre otros, de las materias primas empleadas y de las concentraciones.

20 En función de la pureza de los sólidos empleados, en la solución permanece una turbidez más o menos acusada que es provocada por compuestos que son insolubles bajo las condiciones de la reacción. Esta proporción de sólidos remanente puede ser separada mediante filtración, sedimentación, centrifugación u otros medios adecuados. Las cantidades pesadas de estos sólidos varían en función de la elección de las sustancias de partida empleadas en el procedimiento, de la concentración de los ácidos y de la temperatura de reacción.

25 Con el fin de poder separar de la solución impurezas adicionales o bien sustancias indeseadas y compuestos se pueden añadir a la solución ventajosamente reactivos de precipitación definidos. Así, p. ej., el contenido en calcio en la solución puede reducirse mediante la adición de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico bajo precipitación de sulfato de calcio. Además, ventajosamente, puede llevarse a cabo también una precipitación electrolítica adicional o una separación de iones de metales indeseados de la solución.

30 Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que como producto intermedio se prepara una solución de hierro (II) acuosa de ácido fosforoso homogénea, de la que se pueden separar con medios sencillos todas las impurezas presentes en forma de sólidos o transformables mediante aditivos de precipitación en sólidos o separables electrolíticamente, antes de proseguir con el procedimiento para la preparación del producto de acuerdo con la invención. El producto de acuerdo con la invención no precipita entonces con otras impurezas insolubles. El procedimiento de acuerdo con la invención permite con ello, frente a otros procedimientos, la preparación de un producto con una elevada pureza, sin que tengan que llevarse a cabo posteriormente procedimientos de purificación particularmente complejos.

35 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la reacción de los compuestos de hierro se lleva a cabo junto con hierro elemental en un medio acuoso con contenido en ácido fosfórico a una temperatura en el intervalo de 10°C a 90°C, preferiblemente en el intervalo de 20°C a 75°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 25°C a 65°C. En el caso de una temperatura demasiado baja, la velocidad de reacción es lenta y eventualmente no es rentable. En el caso de una temperatura demasiado elevada, puede producirse en parte una precipitación prematura e indeseada de ortofosfato de hierro (III), entre otros en virtud de posibles reacciones de cuerpos sólidos en las sustancias de partida sólidas contenidas en la suspensión. Además de ello, mediante una temperatura demasiado elevada se fomenta la formación de reacciones secundarias tal como se describen más adelante.

40 Convenientemente, la reacción de los compuestos de hierro se lleva a cabo junto con hierro elemental en medio acuoso con contenido en ácido fosfórico bajo intensa mezcladura a fondo, preferiblemente con agitación. Para ello, pueden emplearse todos los mezcladores y agitadores conocidos en el sector que sean adecuados para una finalidad de uso de este tipo. También pueden utilizarse ventajosamente mezcladores de chorro conductor, homogeneizadores, celdas de reacción de flujo, etc. para la mezcladura a fondo y/o el movimiento de la tanda de reacción.

45 En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la reacción de los compuestos de hierro se lleva a cabo junto con hierro elemental en medio acuoso con contenido en ácido fosfórico durante un espacio de tiempo de 1 min hasta 180 min, preferiblemente de 5 min a 120 min, de manera particularmente preferida de 20 min a 90 min. La reacción de los compuestos de hierro junto con hierro elemental en medio acuoso con contenido en

ácido fosfórico puede interrumpirse naturalmente en cualquier momento mediante la separación de los sólidos de la solución acuosa, en donde, bajo determinadas circunstancias, en el caso de una reacción incompleta, se produce una pérdida de rendimiento.

5 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la concentración del ácido fosfórico en el medio acuoso asciende de manera adecuada a 5% hasta 85%, preferiblemente a 10% hasta 40%, de manera particularmente preferida a 15% hasta 30%, referido al peso de la solución acuosa. Concentraciones bajas de ácido fosfórico son ventajosamente rentables, pudiendo discurrir la reacción en el caso de concentraciones demasiado bajas de forma muy lenta, lo cual puede ser también indeseado bajo puntos de vista de rentabilidad. En el caso de concentraciones elevadas de ácido fosfórico, tales como, por ejemplo, por encima de 85 %, en función de la finura de los compuestos de hierro empleados, se puede producir la formación de grumos, lo cual aumenta considerablemente la duración de la reacción de comproporciónación arriba descrita entre Fe^{3+} y hierro elemental.

10 En una reacción secundaria entre el hierro elemental y el ácido fosfórico resulta gas hidrógeno, el cual debe ser evacuado de manera predeterminada por motivos de seguridad. Esta reacción secundaria no se puede suprimir, de modo que siempre debería emplearse un exceso estequiométrico de hierro elemental con respecto a la cantidad que se requiera para la reacción de Fe^{3+} en la materia prima de hierro. La cantidad exacta de este exceso depende ampliamente de las condiciones de reacción, tales como la finura o bien la actividad superficial de los sólidos empleados, la temperatura y la concentración de ácidos. Un exceso de un pequeño porcentaje de la cantidad estequiométrica se ha manifestado en muchos casos como suficiente. En el caso de temperaturas por encima de 40°C, se observó un aumento de la velocidad de la reacción secundaria. Por encima de 70°C, puede iniciarse una precipitación simultánea de ortofosfato de hierro, de modo que no se obtiene una solución de Fe^{2+} homogénea. Si se produce la formación de grumos arriba mencionada del componente del hierro, el hierro elemental reacciona ampliamente a través de la reacción secundaria. Las estequiometrias correspondientes se han de adaptar, por lo tanto, a las condiciones de reacción en cada caso elegidas, así como a la reactividad de las materias primas empleadas.

25 Después de la disolución del hierro (II) del material de partida y de la reacción del hierro (III) y del hierro elemental mediante comproporciónación para formar hierro (II) y de la separación arriba descrita de impurezas eventualmente presentes, se añaden a la solución de Fe^{2+} de ácido fosforoso obtenida agentes oxidantes con el fin de oxidar hierro (II) en la solución. En este caso, es esencial que las condiciones de oxidación se elijan de modo que no precipiten fosfatos de hierro (III). Esto se consigue al mantener la temperatura de la solución de reacción durante la adición del agente oxidante, mediante refrigeración de la solución de reacción y/o mediante el ajuste de la velocidad, en el intervalo de 10°C a $\leq 60^\circ\text{C}$. Dado que en el caso de la reacción de oxidación se trata de una reacción exotérmica, la temperatura puede mantenerse en el intervalo antes mencionado mediante refrigeración de la tanda de reacción. Al mismo tiempo o de forma alternativa, puede impedirse, sin embargo, también mediante el ajuste de la velocidad de adición del agente oxidante, un aumento demasiado intenso de la temperatura de la tanda de reacción, en particular pueden impedirse mediante la adición lenta y la simultánea agitación fuertes sobre calentamientos locales. Si la temperatura aumenta demasiado durante la reacción de oxidación, existe el riesgo de que precipite ortofosfato de hierro, lo cual es indeseado.

30 La oxidación se prolonga hasta que ya se haya oxidado esencialmente toda la proporción de hierro (II) a hierro (III) y ya no se pueda detectar hierro (II) alguno o bien se haya rebasado por debajo una concentración predeterminada de hierro (II). Durante la oxidación varía el color de la solución de verde (en virtud de los iones Fe^{2+}) a rosa (en virtud de los iones Fe^{3+} presentes después de la oxidación). Para la detección de hierro (II) en la solución acuosa, el experto en la materia dispone de ensayos rápidos conocidos (p. ej., varillitas de ensayo o tiras de ensayo), cuya precisión es suficiente para los fines de la presente invención.

45 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el agente oxidante que se añade con el fin de oxidar hierro (II) en la solución, es una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). La solución de peróxido de hidrógeno tiene preferiblemente una concentración de 15 a 50 % en peso, de manera particularmente preferida de 30 a 40 % en peso.

50 En formas de realización alternativas del procedimiento de acuerdo con la invención, el agente oxidante que se añade con el fin de oxidar hierro (II) en la solución es un medio gaseoso elegido de aire, oxígeno puro u ozono, que es insuflado en la solución acuosa.

Después de finalizada la reacción de oxidación, a la solución acuosa de Fe^{3+} obtenida se añaden polifosfatos en forma de ácido polifosfórico o sus sales como sólidos o como solución acuosa, precipitando fosfato de hierro (III) condensado, de acuerdo con la invención. La expresión ácido polifosfórico en el sentido de la presente invención comprende también ácido pirofosfórico.

55 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, a la solución acuosa de Fe^{3+} se añaden los polifosfatos en forma de una solución acuosa de ácido polifosfórico, presentando el ácido polifosfórico preferiblemente un contenido en P_2O_5 en el intervalo de 74 a 80 % en peso, de manera particularmente preferida un contenido en P_2O_5 en el intervalo de 76 a 78 % en peso. Sin embargo, el ácido polifosfórico también se puede añadir de forma no diluida, lo cual puede estar ligado, sin embargo, a dificultades de manipulación, dado que el ácido

polifosfórico no diluido puede ser muy viscoso en función de su contenido en P_2O_5 y la temperatura, en particular a la temperatura ambiente. Si se diluye el ácido polifosfórico, entonces se ha de tener en cuenta la hidrólisis de las unidades condensadas que se inicia. El experto en la materia conoce en general las tasas de hidrólisis en función de la temperatura y el valor del pH. El resultado de una hidrólisis completa de ácido polifosfórico es ácido ortofosfórico.

- 5 De forma alternativa o complementaria a la adición de ácido polifosfórico, en otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, los polifosfatos se añaden en forma de sales al ácido polifosfórico en forma de solución acuosa o en forma de sólido, preferiblemente en forma de sales de sodio y/o potasio del ácido polifosfórico, de manera particularmente preferida en forma de pirofosfato sódico ácido ($Na_2H_2P_2O_7$; SAPP) y/o de pirofosfato tetrasódico ($Na_4P_2O_7$; TSPP).
- 10 Mediante la adición de polifosfatos en forma del ácido polifosfórico libre o de sus sales, se produce la formación de los fosfatos condensados del hierro en forma de sólidos que precipitan de la solución y que se pueden separar de la fase líquida mediante tecnologías adecuadas. La separación de los fosfatos de hierro (III) condensados de la solución acuosa tiene lugar preferiblemente mediante filtración, sedimentación, centrifugación o combinaciones de los procedimientos de separación antes mencionados.
- 15 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el fosfato de hierro (III) condensado precipitado se lava, después de la separación de la solución de reacción, al menos una vez o varias veces con agua, preferiblemente con agua desionizada hasta que una dispersión de 1% en peso del fosfato de hierro (III) condensado lavado en agua desionizada presente una conductividad $< 1000 \mu S/cm$, preferiblemente $< 500 \mu S/cm$, de manera particularmente preferida $< 300 \mu S/cm$.
- 20 Mediante el proceso de lavado se separan de la superficie de los sólidos precipitados y separados, contaminaciones tales como, por ejemplo, fosfato en exceso de la solución de Fe (III) de ácido fosforoso y/o cationes incorporados a través de las sales polifosfato, p. ej., Na^+ a partir de TSPP o SAPP. La conductividad medida de la dispersión del producto disminuye, por lo tanto, con una eliminación creciente de contaminaciones de este tipo.
- 25 En una forma de realización preferida adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, el fosfato de hierro (III) precipitado y condensado, preferiblemente lavado, se deshidrata o se seca. Esto tiene lugar a temperatura elevada y/o bajo presión reducida. Alternativamente, el fosfato de hierro (III) condensado puede continuar siendo elaborado después de la separación y del lavado también de manera ventajosa en forma húmeda como torta de filtración o dispersión con contenidos en sólidos de 1 a 90 % en peso, en función de una eficiencia posible o deseada de la etapa de deshidratación.
- 30 El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de fosfato de hierro (III) condensado tiene, con respecto a otros procedimientos conocidos, junto a la elevada pureza alcanzable del producto final, también algunas ventajas ecológicas y económicas. Las aguas madre que permanecen después de la separación de fosfato de hierro (III) condensado no contienen esencialmente productos de reacción impurificantes, tales como, por ejemplo, sulfatos o cloruros, que permanezcan en el caso de los procedimientos conocidos según el estado de la técnica, en los que se emplean sulfato de hierro o cloruro de hierro como material de partida. Las aguas madre del procedimiento de acuerdo con la invención pueden ajustarse, por lo tanto, mediante la adición de ácido fosfórico y/o mediante el aumento de las concentraciones en la solución mediante calentamiento de nuevo a la concentración deseada y, por consiguiente, devolverse por completo al proceso. Por consiguiente, se pueden minimizar las pérdidas en P_2O_5 y Fe, lo cual hace particularmente ventajosa la preparación bajo puntos de vista económicos y ecológicos. Además, se suprime un tratamiento especial del agua residual o bien del agua de lavado, con el fin de separar aniones (p. ej., sulfato, cloruro, nitrato, citrato). Esto ahorra costos y evita residuos indeseados.
- 35 40 45 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden preparar de manera establecida productos con diferente grado de condensación medio. La siguiente Tabla 1 describe las relaciones Fe/P_2O_5 resultantes para diferentes proporciones de pirofosfato de hierro (FePP) y ortofosfato de hierro (FOP) en un producto. Para un FePP puro con un grado de condensación 2, resulta teóricamente una relación de aproximadamente 0,525. Proporciones de ortofosfatos no condensados (tales como, p. ej., FOP) aumentan la relación. Esto significa de nuevo que productos con una relación Fe/P_2O_5 pequeña deben presentar un grado de condensación medio elevado y contienen polifosfatos de hierro con un grado de condensación medio > 2 .

Tabla 1 – Relaciones Fe/P₂O₅ para diferentes proporciones de FePP y FOP

FePP (%)	FOP (%)	Fe/P ₂ O ₅	FePP (%)	FOP (%)	Fe/P ₂ O ₅
100%	0%	0,5248	89%	11%	0,5487
99%	1%	0,5269	88%	12%	0,5509
98%	2%	0,5291	87%	13%	0,5531
97%	3%	0,5312	86%	14%	0,5553
96%	4%	0,5334	85%	15%	0,5576
95%	5%	0,5355	84%	16%	0,5598
94%	6%	0,5377	83%	17%	0,5621
93%	7%	0,5399	82%	18%	0,5644
92%	8%	0,5421	81%	19%	0,5666
91%	9%	0,5442	80%	20%	0,5689
90%	10%	0,5464	0%	100%	0,7868

5 La invención comprende también fosfato de hierro (III) condensado de la fórmula general $Fe_{(n+2)}(P_nO_{3n+1})_3 \cdot xH_2O$ con $n \geq 2$ y $x \leq 9$, el cual se puede preparar o se prepara según el procedimiento descrito en esta memoria, siendo el fosfato de hierro (III) amorfo o bien amorfo en rayos X.

10 En una forma de realización preferida de la invención, el fosfato de hierro (III) condensado de acuerdo con la invención de la fórmula general $Fe_{(n+2)}(P_nO_{3n+1})_3 \cdot xH_2O$ con $n \geq 2$ y $x \leq 9$, presenta valores de color en el espacio de color Lab de $L \geq 93$, $a \leq 0,2$, $b \leq 11$, preferiblemente $L \geq 95$, $a \leq 0$, $b \leq 7$. El producto de acuerdo con la invención se distingue, por consiguiente, por un color claro, preferiblemente blanco, lo cual es, en muchos casos de aplicación, una propiedad del producto deseada. A diferencia de ello, muchos fosfatos de hierro (III) condensados, según el estado de la técnica son de amarillentos a pardos, lo cual a menudo son inadecuados para aplicaciones en las que no se desee una coloración de este tipo, entre otros, por motivos de estética, tales como, por ejemplo, en la producción de medicamentos, alimentos, etc. Además de ello, el color claro del producto de acuerdo con la invención es característico para la elevada pureza del producto, por ejemplo en relación con impurezas por parte de hidróxido de hierro $Fe(OH)_3$, que posee un color pardo y que, condicionado por la preparación, se presenta en forma de impureza en algunos productos según el estado de la técnica, por lo cual estos son claramente más oscuros que los productos de acuerdo con la invención.

20 En otra forma de realización preferida de la invención, el fosfato de hierro (III) condensado de acuerdo con la invención presenta una composición, expresada en % en peso de Fe_2O_3 , % en peso de P_2O_5 y % en peso de H_2O (= pérdida por calcinación, GV) de 34 a 37 % en peso de Fe_2O_3 , 45 a 48 % en peso de P_2O_5 y 15 a 21 % en peso de H_2O , ascendiendo la suma de las proporciones en peso a 100% en peso. Productos con composiciones dentro de estos intervalos corresponden casi de manera ideal a los requisitos de conformidad del FCC.

25 En otra forma de realización preferida de la invención, el fosfato de hierro (III) condensado de acuerdo con la invención presenta un contenido en Fe de ≥ 20 % en peso y una relación ponderal Fe:P₂O₅ de 0,400 a 0,580. Particularmente preferido es un contenido en Fe de 20 a 25 % en peso y una relación ponderal Fe:P₂O₅ de 0,515 a 0,540. Productos con composiciones dentro de estos intervalos corresponden, por consiguiente, casi de manera ideal a los requisitos de conformidad del FCC.

30 En otra forma de realización preferida de la invención, el fosfato de hierro (III) condensado de acuerdo con la invención presenta un contenido en cloruro (Cl⁻) y/o un contenido en nitrato (NO₃⁻) y/o un contenido en sulfato (SO₄)²⁻ y/o un contenido en sodio (Na⁺) de < 1000 ppm, preferiblemente < 500 ppm, de manera particularmente preferida < 100 ppm. El fosfato de hierro (III) condensado de acuerdo con la invención se puede preparar según el procedimiento de acuerdo con la invención con una pureza muy elevada en relación con los iones extraños antes mencionados. Contenidos demasiado elevados de los iones extraños mencionados pueden perturbar durante la posterior aplicación del producto, por ejemplo mediante una modificación del color, influencia del sabor, formación de grumos o reacciones químicas indeseadas con otros componentes de la formulación.

35 Los fosfatos de hierro (III) condensados de acuerdo con la invención de la fórmula general $Fe_{(n+2)}(P_nO_{3n+1})_3 \cdot xH_2O$ con $n \geq 2$ y $x \leq 9$ son amorfos o bien amorfos por rayos X, es decir, no proporcionan reflejos en el difractograma de difracción de rayos X.

40 Mediante atemperación, los fosfatos de hierro (III) condensado de acuerdo con la invención se pueden transformar en una fase cristalina. Con el fin de investigar esto, productos de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 6 (véase más adelante) y productos comparativos comerciales se atemperaron a temperaturas de 150 °C, 250 °C, 350 °C, 450 °C, 550 °C o bien 650 °C durante 2 horas bajo una atmósfera de aire y, a continuación, se enfriaron a temperatura ambiente, asimismo bajo una atmósfera de aire. En el caso de las temperaturas de 550 °C y 650 °C, las muestras originalmente en forma de polvo se consolidaban, de modo que tuvieron que ser desmenuzadas con un

mortero para los exámenes posteriores.

Se encontró que el producto de acuerdo con la invención cristalizaba solo a una temperatura por encima de 550 °C en forma de FePP anhidro. En el diagrama de difracción de rayos X se podían reconocer también reflejos de ortofosfato de hierro (FePO₄) anhidro, lo cual se atribuyó a una descomposición parcial del compuesto de partida bajo la formación de productos de descomposición volátiles. El diagrama de difracción de rayos X obtenido pudo caracterizarse con ayuda de las tarjetas PDF 036-0318 para Fe₄(P₂O₇)₃ anhidro y 029-0715 para FePO₄. El diagrama de difracción de rayos X del producto de acuerdo con la invención atemperado a 650 °C está reproducido en la Figura 1.

En caso del producto comparativo comercial se inició una cristalización ya a una temperatura de 550 °C. El diagrama de difracción de rayos X muestra, sin embargo, solo reflejos de NaFeP₂O₇ anhidro, lo cual permite concluir un elevado contenido en sodio en el material comparativo. Al igual que en el producto de acuerdo con la invención, se manifiestan también los reflejos de ortofosfato de hierro (FePO₄) anhidro en virtud de una descomposición parcial del compuesto de partida. El diagrama de difracción de rayos X obtenido pudo caracterizarse con ayuda de las tarjetas PDF 036-1454 para NaFe(P₂O₇) y 017-0837 para FePO₄. El diagrama de difracción de rayos X del producto comparativo comercial atemperado a 650 °C se reproduce en la Figura 2.

En una forma de realización preferida de la invención, el fosfato de hierro (III) condensado de acuerdo con la invención de la fórmula general Fe_(n+2)(P_nO_{3n+1})₃ · xH₂O con n ≥ 2 y x ≤ 9 presenta por lo tanto, después de la atemperación bajo una atmósfera de aire a una temperatura de 650 °C durante un espacio de tiempo de 2 horas en el espectro de difracción de rayos X en polvo, picos a 10,02 ± 0,2, 16,44 ± 0,2, 23,58 ± 0,2, 24,88 ± 0,2, 27,56 ± 0,2, 29,14 ± 0,2, 30,42 ± 0,2 y 34,76 ± 0,2 grados dos teta, basado en la radiación CuKα. En este caso, se trata de picos típicos para Fe₄(P₂O₇)₃ de acuerdo con la tarjeta PDF 036-0318. Además de ello, el fosfato de hierro (III) condensado de acuerdo con la invención presenta, preferiblemente después del tratamiento de atemperación precedentemente descrito, en el espectro de difracción de rayos X en polvo, otros picos a 20,16 ± 0,2, 25,66 ± 0,2, 37,86 ± 0,2, 41,14 ± 0,2, 47,30 ± 0,2, 48,28 ± 0,2, 52,00 ± 0,2 y 57,10 ± 0,2 grados dos teta. En este caso, se trata de picos típicos para FePO₄ de acuerdo con la tarjeta PDF 029-0715.

La invención comprende, además, el uso de fosfato de hierro (III) condensado de la fórmula general Fe_(n+2)(P_nO_{3n+1})₃ · xH₂O con n ≥ 2 y x ≤ 9 como aditivo a alimentos, complemento de alimentos, aditivo para el enriquecimiento de hierro de alimentos para seres humanos y animales, agente farmacéutico o sustancia constitutiva farmacéuticamente activa en formulaciones farmacéuticas para fines de medicina humana y medicina veterinaria, fuente de hierro en sistemas químicos o biológicos y/o para la preparación de material de cátodo litiado (con contenido en Li) para acumuladores de iones Li. En virtud de su elevada pureza, el producto de acuerdo con la invención es claramente superior a muchos productos conocidos según el estado de la técnica para las aplicaciones antes mencionadas.

La invención comprende, además, un procedimiento para la preparación de una solución de Fe³⁺ estabilizada, en el que

a) se prepara una solución acuosa con contenido en iones Fe²⁺ al incorporar compuestos de hierro (II), hierro (III) o hierro (II, III) mixtos, elegidos de hidróxidos, óxidos, óxido-hidróxidos, óxido-hidratos, carbonatos e hidróxido-carbonatos, junto con hierro elemental en un medio acuoso que contiene ácido fosfórico, disolviendo los iones Fe²⁺ y haciendo reaccionar Fe³⁺ con Fe elemental (en una reacción de con proporcionación) para formar Fe²⁺ disuelto,

b) se separan sólidos eventualmente presentes de la solución de Fe²⁺ acuosa de ácido fosforoso,

c) a la solución de Fe²⁺ acuosa de ácido fosforoso se añade un agente oxidante, con el fin de oxidar hierro (II) en la solución, eligiéndose las condiciones de oxidación de modo que no precipiten fosfatos de hierro (III), manteniendo la temperatura de la solución de reacción durante la adición del agente oxidante mediante refrigeración de la solución de reacción y/o mediante el ajuste de la velocidad de adición del agente oxidante en el intervalo de 10°C a ≤ 60°C.

El procedimiento se puede complementar ventajosamente debido a que antes o después de la separación de sólidos eventualmente presentes de la solución acuosa de Fe²⁺ de ácido fosforoso en la etapa b) se añaden a la solución acuosa de ácido fosforoso obtenida reactivos de precipitación con el fin de precipitar sólidos de la solución y/o separar electrolíticamente de la solución metales disueltos en la solución acuosa de ácido fosforoso.

La invención comprende, además, una solución de Fe³⁺ estabilizada que se puede preparar o se prepara según el procedimiento antes mencionado. La solución de Fe³⁺ estabilizada de acuerdo con la invención se adecua como precursor para la preparación de los más diversos productos, por ejemplo para la preparación de ortofosfato de hierro. Se distingue por una elevada pureza, de modo que, por norma general, no se requiere una purificación compleja antes de un tratamiento ulterior o de los productos preparados a partir de ella. Además, la solución es estable durante un espacio de tiempo relativamente largo, a pesar de que el fosfato de hierro (III) no posea una solubilidad en agua particularmente buena. La elevada estabilidad de la solución se atribuye a una complejación de los iones Fe³⁺ en la solución.

Ejemplos

Preparación de la solución de Fe³⁺

5 En un vaso de precipitados se dispusieron 700 g de H₃PO₄ al 75 % y 1580 ml de agua desionizada. Bajo agitación se añadieron 60 g de polvo de Fe y 75 g de Fe₂O₃, ajustándose una temperatura de aproximadamente 30 °C. A continuación, se agitó durante 2 h a 60 °C y después la solución verde resultante se liberó mediante filtración de sustancias en suspensión eventualmente presentes. Los iones Fe²⁺ presentes en la solución enfriada se oxidaron bajo agitación mediante la lenta adición de 220 ml de solución de H₂O₂ al 35 %, obteniéndose una solución de Fe³⁺, aportándose dosificadamente la solución de H₂O₂ a una velocidad de manera que la temperatura no rebasara los 50 °C.

10 La solución de Fe³⁺ preparada de esta forma se empleó en los siguientes Ejemplos. En los Ejemplos 1 a 3, la precipitación del polifosfato de hierro (III) tuvo lugar con TSPP (Ejemplo 1), SAPP (Ejemplo 2) o bien una combinación a base de TSPP y SAPP (Ejemplo 3). En los Ejemplos 4 a 7 se emplearon diferentes equivalentes de un ácido polifosfórico con 76-78 % de P₂O₅.

Ejemplo 1 (TSPP)

15 Se dispusieron 87 g de solución de Fe³⁺ (0,056 moles de Fe). 14,89 g de TSPP (0,056 moles) se disolvieron en 200 ml de agua totalmente desalada (agua VE) y se añadieron a la solución agitada de Fe³⁺. Resultó un precipitado blanco. El valor del pH de la solución ascendió a 2,3. El precipitado se separó por filtración, se lavó con agua VE y se secó. El ensayo se repitió 2 veces.

Análisis	Repetición 1	Repetición 2
P ₂ O ₅ (%)	48,7	52,1
Fe (%)	22,3	24,3
GV (%)	19,4	12,3
Fe/P ₂ O ₅	0,457	0,465
Rendimiento:	10,7 g	11,3 g

Ejemplo 2 (SAPP)

20 Se dispusieron 87 g de solución de Fe³⁺ (0,056 moles de Fe). 12,46 g de SAPP (0,056 moles) se disolvieron en 120 ml de agua VE y se añadieron a la solución agitada de Fe³⁺. Resultó un precipitado blanco. El valor del pH de la solución se ajustó a 2,5 con NaOH al 50 %. El precipitado se separó por filtración, se lavó con agua VE y se secó. El ensayo se repitió sin la adición de NaOH.

Análisis	Repetición 1 (con NaOH):	Repetición 2 (sin NaOH):
P ₂ O ₅ (%)	51,1	52,2
Fe (%)	21,9	23,8
GV (%)	15,8	14,1
Fe/P ₂ O ₅	0,429	0,455
Rendimiento:	14,5 g	14,4 g

25 Ejemplo 3 (TSPP + SAPP)

307,6 g de una solución de Fe²⁺ al 3,59 % (0,198 moles de Fe) se dispusieron y se oxidaron por completo tal como se describe arriba con una solución de H₂O₂ al 35%. 21,9 g de SAPP (0,099 moles) y 26,3 g de TSPP (0,099 moles) se disolvieron en 380 ml de agua VE y se añadieron a la solución agitada de Fe³⁺. Resultó un precipitado blanco que se separó por filtración, se lavó con agua VE y se secó durante la noche a 55°C, obteniéndose un polvo blanco.

30

ES 2 712 957 T3

Análisis	
P ₂ O ₅ (%)	53,0
Fe (%)	21,8
GV (%)	15,5
Fe/P ₂ O ₅	0,411
Rendimiento:	46,7 g

Ejemplo 4 (1 equivalente de ácido pirofosfórico)

- 5 10,0 g de H₄P₂O₇ (0,056 moles) se disolvieron en 50 ml de agua VE. 56,8 g de la solución de Fe³⁺ al 5,51 % (0,056 moles de Fe) se añadieron a la solución agitada de ácido pirofosfórico. Resultó un precipitado blanco. El valor del pH de la solución ascendió a 0. El precipitado se separó por filtración, se lavó con agua VE y se secó.

Análisis	
P ₂ O ₅ (%)	46,0
Fe (%)	23,2
GV (%)	20,9
Fe/P ₂ O ₅	0,504
Rendimiento:	8,7 g

Ejemplo 5 (0,8 equivalentes de ácido pirofosfórico)

- 10 8,0 g de H₄P₂O₇ (0,045 moles) se disolvieron en 50 mL de agua VE. 56,8 g de la solución de Fe³⁺ al 5,51 % (0,056 moles de Fe) se añadieron a la solución agitada de ácido pirofosfórico. Resultó un precipitado blanco. El valor del pH de la solución ascendió a 0. El precipitado se separó por filtración, se lavó con agua VE y se secó.

Análisis	
P ₂ O ₅ (%)	46,3
Fe (%)	23,7
GV (%)	20,6
Fe/P ₂ O ₅	0,512
Rendimiento:	11,0 g

Ejemplo 6 (0,6 equivalentes de ácido pirofosfórico)

- 15 Se dispusieron 56,8 g de la solución de Fe³⁺ al 5,51 % (0,056 moles de Fe). 12,5 g de H₄P₂O₇ (0,034 moles) se añadieron a la solución agitada de Fe³⁺. A continuación, se añadieron 50 ml de agua. Resultó un precipitado blanco. El valor del pH de la solución ascendió a 0. El precipitado se separó por filtración, se lavó con agua VE y se secó.

Análisis	
P ₂ O ₅ (%)	45,8
Fe (%)	24,0
GV (%)	19,9
Fe/P ₂ O ₅	0,524
Rendimiento:	8,5 g

El Ejemplo 6 se repitió nueve veces (repeticiones 6,0 a 6,8). Los resultados de la determinación del valor del Lab se describen más adelante.

5 La Figura 3 muestra un espectro infrarrojo del producto de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 6 (repetición 6.0) con una banda de oscilación P-O-P típica a aprox. 935 cm⁻¹.

Ejemplo 7 (0,5 equivalentes de ácido pirofosfórico)

10 Se dispusieron 100,0 g de la solución de Fe³⁺ al 5,51 % (0,1 moles de Fe). 10,4 g de H₄P₂O₇ (0,034 moles) se disolvieron en 50 ml de agua y se añadieron a la solución agitada de Fe³⁺. Resultó un precipitado blanco. El valor del pH de la solución ascendió a 0. Se añadieron otros 50 ml de agua. Resultó otro precipitado blanco. El precipitado se separó por filtración, se lavó con agua VE y se secó.

Análisis	
P ₂ O ₅ (%)	45,7
Fe (%)	24,2
GV (%)	19,7
Fe/P ₂ O ₅	0,530
Rendimiento:	13,6 g

Los ejemplos de realización demuestran que con el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden preparar polifosfatos de hierro (III) con relaciones Fe/P₂O₅ entre 0,411 (elevado grado de condensación) y 0,530, correspondiendo una relación de 0,525 exactamente a un FePP puro.

15 Ante todo los polifosfatos de hierro (III) que se prepararon utilizando ácido polifosfórico, presentan, condicionado por el procedimiento, solo pequeñas contaminaciones (trazas) de metales alcalinos y aniones tales como sulfato, cloruro, nitrato o citrato.

20 La siguiente Tabla 2 muestra análisis comparativos de fosfatos de hierro (III) con un grado de condensación de 2. Los modelos comparativos comerciales se adquirieron de 3 fuentes diferentes. Las muestras de acuerdo con la invención son las repeticiones 6.0, 6.5 y 6.8 conforme al Ejemplo 6. Los resultados demuestran que ninguno de los productos comerciales alcanza, tampoco de forma solo aproximativa, la relación Fe:P₂O₅ de 0,525 de FePP puro y, por consiguiente, tampoco puede estar presente en estos productos el grado de condensación de aproximadamente 2. Además, los modelos comparativos comerciales presentan cantidades considerables de contaminaciones de sulfato y sodio, mientras que, por el contrario, los productos de acuerdo con la invención poseen una pureza muy elevada.

Tabla 2 – Análisis comparativos de polifosfatos de hierro

	Modelos comparativos comerciales			Muestras de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 6		
	1	2	3	6,0	6,5	6,8
Fe [%]	25	24	21,9	24,1	24,7	24,4
P ₂ O ₅ [%]	35,3	41,1	45	45,9	46,9	45,9
Fe:P ₂ O ₅	0,708	0,584	0,487	0,525	0,527	0,532
As [ppm]	<3	<3	<3	<3	<3	<3
Pb [ppm]	<4	<4	<4	<4	<4	<4
Cd [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Hg [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1	<1
SO ₄ ²⁻	7,9	2,4	0,2	<0,002	<0,003	<0,002
Na ⁺ [%]	2,7	1,1	5,5	0,0055	0,0055	0,0060

En el caso de una realización adecuada de la reacción, se pueden obtener también productos con una relación $Fe/P_2O_5 < 0,411$.

Determinación de valores Lab (L*a*b*)

5 El espacio de color L*a*b* es un espacio de medición en el que están contenidos todos los colores perceptibles. El espacio de color está construido sobre la base de la teoría del color antagonista. Una de las propiedades más importantes del modelo de color L*a*b* es su independencia de los aparatos, es decir, los colores se definen independientemente del modo de su generación y técnica de reproducción. La correspondiente norma alemana es *DIN 6174*: "Determinación colorimétrica de índices de color y separaciones de color en el espacio de color CIELAB aproximadamente uniforme". El espacio de color L*a*b* se describe mediante un sistema de coordenadas tridimensional. El eje a* describe la porción verde o roja de un color, representando valores negativos verde y valores positivos rojo. El eje b* describe la proporción de azul o amarillo de un color, representando valores negativos azul y valores positivos amarillo. Las escalas del eje a* y del eje b* comprenden un intervalo numérico de -150 a +100 o bien de -100 a +150, independientemente de que para algunos valores no exista una correspondencia perceptible. El eje L* describe la claridad (luminancia) del color con valores de 0 a 100 [fuente Wikipedia].

La siguiente Tabla 3 muestra los valores L*a*b* de una serie de ensayos (repeticiones 6.0 a 6.8 de acuerdo con el Ejemplo 6) en comparación con un material de referencia comercial según el estado de la técnica.

Tabla 3 – Valores Lab

	6.0	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	Referencia
L	95,7	96,1	96,2	96,4	96,4	96,4	96,1	96,3	96,3	93,9
a	-0,81	-0,77	-0,82	-0,8	-0,82	-0,83	-0,89	-0,88	-0,88	0,35
b	5,35	5,12	5,69	5,56	5,13	5,07	5,41	5,01	5,81	11,18

20 Los valores L elevados (luminancia) de las repeticiones 6.0 a 6.8 muestran una claridad claramente superior de los productos de acuerdo con la invención, y los valores b bajos muestran un desplazamiento al amarillo considerablemente menor. Para la proporción rojo-verde (valor a), no se manifiesta influencia significativa alguna. En general, se comprobó que los productos preparados de acuerdo con la invención presentan todos, a diferencia de FePP según el estado de la técnica, un color casi blanco puro.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de fosfato de hierro (III) condensado de la fórmula general $Fe_{(n+2)}(P_nO_{n+1})_3 \cdot xH_2O$ con $n \geq 2$ y $x \leq 9$, en el que
- 5 a) se prepara una solución acuosa con contenido en iones Fe^{2+} al incorporar compuestos de hierro (II), hierro (III) o hierro (II, III) mixtos, elegidos de hidróxidos, óxidos, óxido-hidróxidos, óxido-hidratos, carbonatos e hidróxido-carbonatos, junto con hierro elemental en un medio acuoso que contiene ácido fosfórico, disolviendo los iones Fe^{2+} y haciendo reaccionar Fe^{3+} con Fe elemental (en una reacción de comproporcionación) para formar Fe^{2+} disuelto,
- b) se separan sólidos eventualmente presentes de la solución de Fe^{2+} acuosa de ácido fosforoso,
- 10 c) a la solución de Fe^{2+} acuosa de ácido fosforoso se añade un agente oxidante, con el fin de oxidar hierro (II) en la solución, eligiéndose las condiciones de oxidación de modo que no precipiten fosfatos de hierro (III), manteniendo la temperatura de la solución de reacción durante la adición del agente oxidante mediante refrigeración de la solución de reacción y/o mediante el ajuste de la velocidad de adición del agente oxidante en el intervalo de $10^\circ C$ a $\leq 60^\circ C$,
- 15 d) después de finalizada la reacción de oxidación de la solución de Fe^{3+} acuosa obtenida, se añaden polifosfatos en forma de ácido polifosfórico o sus sales como sólidos o como solución acuosa, precipitando fosfato de hierro (III) condensado como sólido,
- e) el fosfato de hierro (III) condensado precipitado se separa de la solución de reacción.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que
- f) el fosfato de hierro (III) condensado precipitado se lava, después de la separación de la solución de reacción, al menos una vez o varias veces con agua, preferiblemente con agua desionizada hasta que una dispersión de 1% en peso del fosfato de hierro (III) condensado lavado en agua desionizada presente una conductividad $< 1000 \mu S/cm$, preferiblemente $< 500 \mu S/cm$, de manera particularmente preferida $< 300 \mu S/cm$.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el fosfato de hierro (III) precipitado y condensado, preferiblemente lavado, se deshidrata o se seca.
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agente oxidante que se añade a la solución de Fe^{3+} acuosa de ácido fosforoso con el fin de oxidar hierro (II) en la solución, es una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), preferiblemente con una concentración de 15 a 50 % en peso, de manera particularmente preferida de 30 a 40 % en peso de H_2O_2 .
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que
- 30 antes o después de la separación de sólidos eventualmente presentes de la solución acuosa de Fe^{2+} de ácido fosforoso en la etapa b) se añaden a la solución acuosa de ácido fosforoso obtenida reactivos de precipitación con el fin de precipitar sólidos de la solución y/o separar electrolíticamente de la solución metales disueltos en la solución acuosa de ácido fosforoso, y/o
- por que la reacción de los compuestos de hierro junto con hierro elemental en medio acuoso con contenido en ácido fosfórico en la etapa a)
- 35 - se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de $10^\circ C$ a $90^\circ C$, preferiblemente en el intervalo de $20^\circ C$ a $75^\circ C$, de manera particularmente preferida en el intervalo de $25^\circ C$ a $65^\circ C$ y/o
- se lleva a cabo bajo intensa mezcladura y/o
- se lleva a cabo durante un espacio de tiempo de 1 min hasta 180 min, preferiblemente de 5 min a 120 min, de manera particularmente preferida de 20 min a 90 min y/o
- 40 por que la concentración del ácido fosfórico en el medio acuoso con contenido en ácido fosfórico en la etapa a) asciende a 5% hasta 85%, preferiblemente a 10 % a 40 %, de manera particularmente preferida a 15 % a 30 %, referido al peso de la solución acuosa.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que a la solución de Fe^{3+} acuosa obtenida tras la conclusión de la reacción de oxidación
- 45 i) se añaden los polifosfatos en forma de una solución acuosa de ácido polifosfórico, presentando el ácido polifosfórico preferiblemente un contenido en P_2O_5 de 74 a 80 % en peso, de manera particularmente preferida un contenido en P_2O_5 de 76 a 78 % en peso, y/o
- ii) se añaden los polifosfatos en forma de sales del ácido polifosfórico, de manera particularmente preferida en forma de sales de sodio y/o potasio del ácido polifosfórico, de manera particularmente preferida en forma de

pirofosfato sódico ácido ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$; SAPP) y/o de pirofosfato tetrasódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; TSPP).

7. Fosfato de hierro (III) condensado de la fórmula general $\text{Fe}_{(n+2)}(\text{P}_n\text{O}_{n+1})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con $n \geq 2$ y $x \leq 9$, que se puede preparar o se prepara según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el fosfato de hierro (III) es amorfo o bien amorfo en rayos X.

5 8. Fosfato de hierro (III) condensado de la fórmula general $\text{Fe}_{(n+2)}(\text{P}_n\text{O}_{n+1})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con $n \geq 2$ y $x \leq 9$ según la reivindicación 7, caracterizado por que presenta valores de color en el espacio de color Lab según la norma DIN 6174 de $L \geq 93$, $a \leq 0,2$, $b \leq 11$, preferiblemente $L \geq 95$, $a \leq 0$, $b \leq 7$.

9. Fosfato de hierro (III) condensado de la fórmula general $\text{Fe}_{(n+2)}(\text{P}_n\text{O}_{n+1})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con $n \geq 2$ y $x \leq 9$ según la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que

10 - el fosfato de hierro (III) presenta una composición, expresada en % en peso de Fe_2O_3 , % en peso de P_2O_5 y % en peso de H_2O (= pérdida por calcinación, GV) de 34 a 37 % en peso de Fe_2O_3 , 45 a 48 % en peso de P_2O_5 y 15 a 21 % en peso de H_2O , ascendiendo la suma de las proporciones en peso a 100% en peso, y/o

- el fosfato de hierro (III) presenta un contenido en Fe de ≥ 20 % en peso y una relación ponderal Fe: P_2O_5 de 0,400 a 0,580, preferiblemente un contenido en Fe de 20 a 25 % en peso y una relación ponderal Fe: P_2O_5 de 0,515 a 0,540.

15 10. Fosfato de hierro (III) condensado de la fórmula general $\text{Fe}_{(n+2)}(\text{P}_n\text{O}_{n+1})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con $n \geq 2$ y $x \leq 9$ según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que presenta un contenido en cloruro (Cl^-) y/o un contenido en nitrato (NO_3^-) y/o un contenido en sulfato (SO_4^{2-}) y/o un contenido en sodio (Na^+) de < 1000 ppm, preferiblemente < 500 ppm, de manera particularmente preferida < 100 ppm.

20 11. Fosfato de hierro (III) condensado de la fórmula general $\text{Fe}_{(n+2)}(\text{P}_n\text{O}_{n+1})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con $n \geq 2$ y $x \leq 9$ según una de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado por que el fosfato de hierro (III) presenta, después de la atemperación bajo una atmósfera de aire a una temperatura de 650 °C durante un espacio de tiempo de 2 horas en el espectro de difracción de rayos X en polvo, picos a $10,02 \pm 0,2$, $16,44 \pm 0,2$, $23,58 \pm 0,2$, $24,88 \pm 0,2$, $27,56 \pm 0,2$, $29,14 \pm 0,2$, $30,42 \pm 0,2$ y $34,76 \pm 0,2$ grados dos teta, basado en la radiación $\text{CuK}\alpha$, y preferiblemente otros picos a $20,16 \pm 0,2$, $25,66 \pm 0,2$, $37,86 \pm 0,2$, $41,14 \pm 0,2$, $47,30 \pm 0,2$, $48,28 \pm 0,2$, $52,00 \pm 0,2$ y $57,10 \pm 0,2$ grados dos teta.

25 12. Uso de fosfato de hierro (III) condensado de la fórmula general $\text{Fe}_{(n+2)}(\text{P}_n\text{O}_{n+1})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con $n \geq 2$ y $x \leq 9$ según una de las reivindicaciones 7 a 11, como aditivo a alimentos, complemento de alimentos, aditivo para el enriquecimiento de hierro de alimentos para seres humanos y animales, agente farmacéutico o sustancia constitutiva farmacéuticamente activa en formulaciones farmacéuticas para fines de medicina humana y medicina veterinaria, fuente de hierro en sistemas químicos o biológicos y/o para la preparación de material de cátodo litiado (con contenido en Li) para acumuladores de iones Li.

30 13. Procedimiento para la preparación de una solución de Fe^{3+} estabilizada, en el que

a) se prepara una solución acuosa con contenido en iones Fe^{2+} al incorporar compuestos de hierro (II), hierro (III) o hierro (II, III) mixtos, elegidos de hidróxidos, óxidos, óxido-hidróxidos, óxido-hidratos, carbonatos e hidróxido-carbonatos, junto con hierro elemental en un medio acuoso que contiene ácido fosfórico, disolviendo los iones Fe^{2+} y haciendo reaccionar Fe^{3+} con Fe elemental (en una reacción de comproporcionación) para formar Fe^{2+} disuelto,

b) se separan sólidos eventualmente presentes de la solución de Fe^{2+} acuosa de ácido fosforoso,

40 c) a la solución de Fe^{2+} acuosa de ácido fosforoso se añade un agente oxidante, con el fin de oxidar hierro (II) en la solución, eligiéndose las condiciones de oxidación de modo que no precipiten fosfatos de hierro (III), manteniendo la temperatura de la solución de reacción durante la adición del agente oxidante mediante refrigeración de la solución de reacción y/o mediante el ajuste de la velocidad de adición del agente oxidante en el intervalo de 10°C a $\leq 60^\circ\text{C}$.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que antes o después de la separación de sólidos eventualmente presentes de la solución acuosa de Fe^{2+} de ácido fosforoso en la etapa b) se añaden a la solución acuosa de ácido fosforoso obtenida reactivos de precipitación con el fin de precipitar sólidos de la solución y/o separar electrolíticamente de la solución metales disueltos en la solución acuosa de ácido fosforoso.

45 15. Solución de Fe^{3+} estabilizada, que se puede preparar o se prepara según la reivindicación 13 o 14.

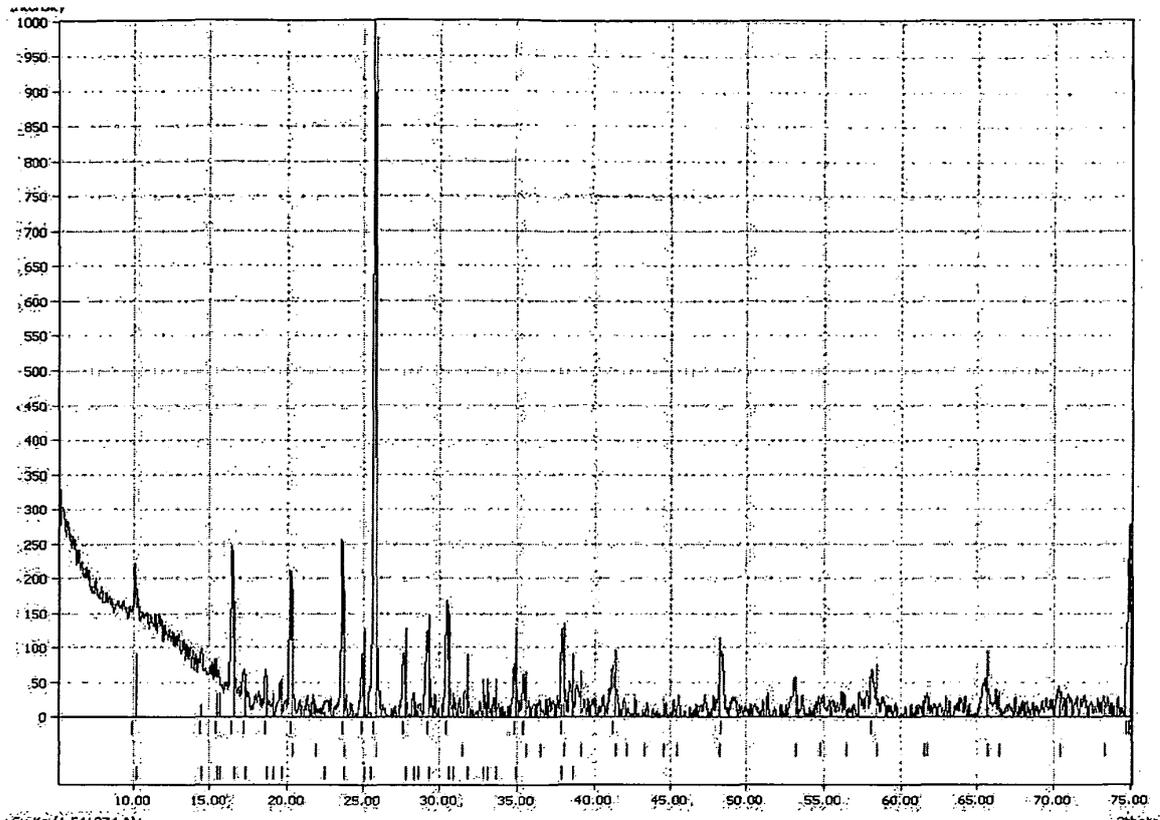


Figura 1

Diagrama de difracción de rayos X del producto de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 6, atemperado bajo atmósfera de aire

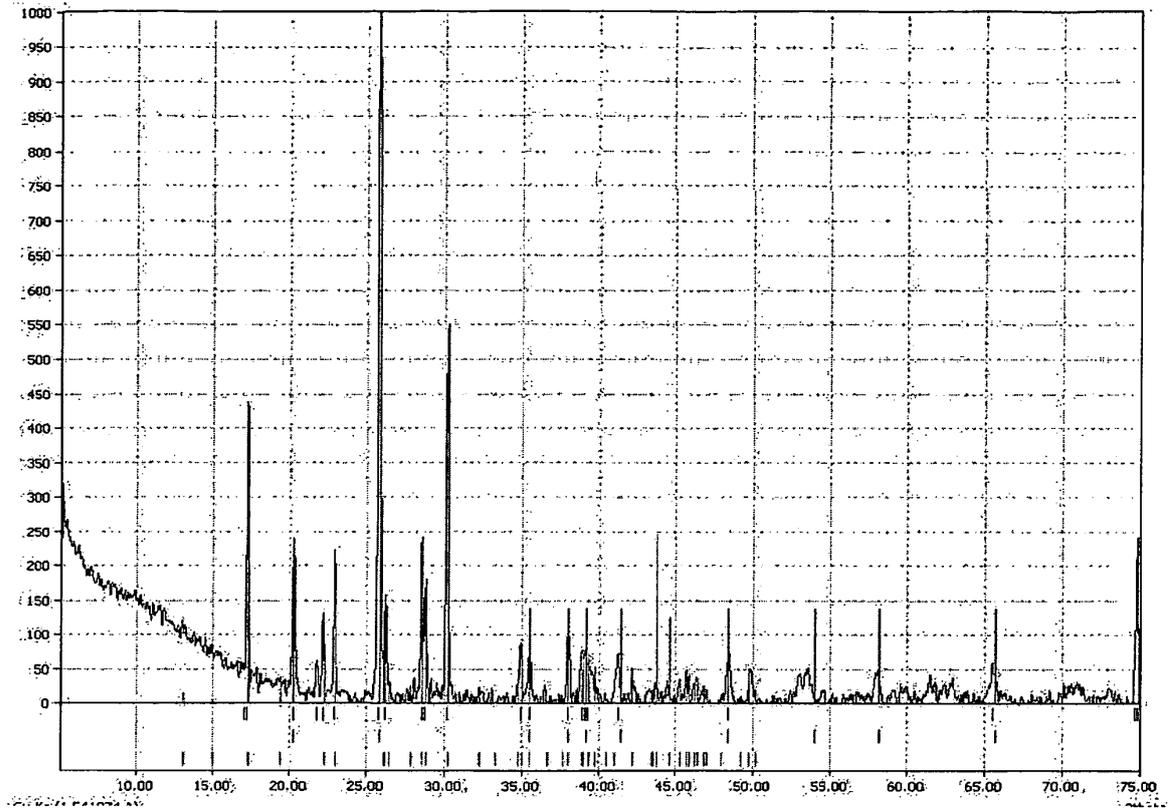


Figura 2

Diagrama de difracción de rayos X del producto comparativo, atemperado bajo atmósfera de aire

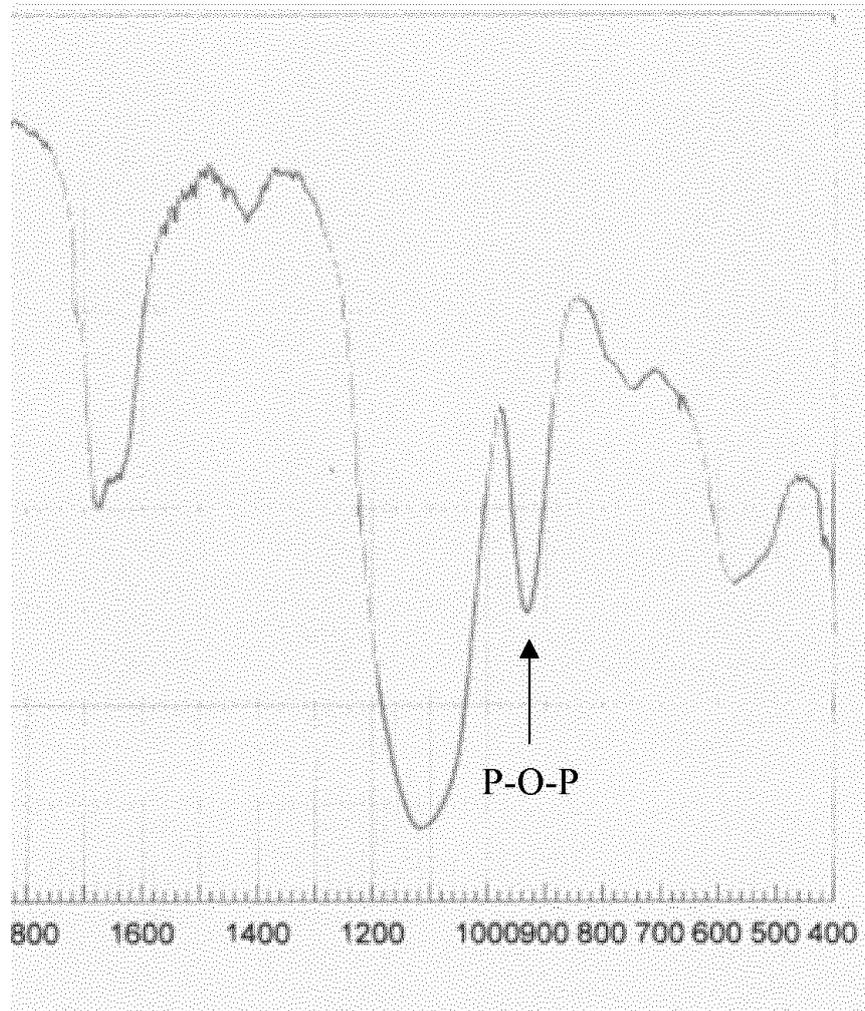


Figura 3

Espectro infrarrojo del producto de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 6 con banda de oscilación P-O-P típica a aprox. 935 cm^{-1} .