



No. 14-065568- -00000-0000

Fecha: 2014-03-27 15:58:18
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONAL
Folios: 45



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION
PCT- FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No. _____

22. TITULO

**PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA
PRODUCCIÓN DE HEMATITA FINAMENTE
DIVIDIDA Y DE PIGMENTOS DE ÓXIDO DE
HIERRO ROJOS**

CLASIFICACION
INTERNACIONAL

SOLICITANTE

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH

DOMICILIO

KÖLN, ALEMANIA

APODERADO

JAIIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

Bogotá, D.C.,



No. 14-065568- -00000-0000
Fecha: 2014-03-27 15:58:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 45

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/EP2012/069181	Fecha 28/09/2012
Publicación Internacional No.		WO2013/045608 A1	Fecha 04/04/2013
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PRODUCCIÓN DE HEMATITA FINAMENTE DIVIDIDA Y DE PIGMENTOS DE ÓXIDO DE HIERRO ROJOS			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
LANXESS DEUTSCHLAND GMBH			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		Kennedyplatz 1 50569	
CIUDAD		KÖLN	
DEPARTAMENTO/ESTADO		CORREO ELECTRÓNICO	
PAÍS DE RESIDENCIA		NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN	
ALEMANIA		ALEMANIA	
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. KETTELER, 2. HOLTSMANN, 3. KISCHKEWITZ,		Guido Udo Juergen	DE DE DE
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD DIRECCIÓN
1. ALEMANIA 2. ALEMANIA 3. ALEMANIA			DÜSSELDORF LEVERKUSEN RATINGEN
			Sebastian-Schaeffer-Str. 11 40627 Saarstr. 20 51375 An der Deckersweide 22 40883
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
DELGADO VILLEGAS		JAIME EDUARDO	C.C. 19.270.955 T.P. 43.308 C.S.J.
DIRECCIÓN		No. TELÉFONO	
Avda. Carrera 24 No. 37 - 31 Of. 202		2444096	
CIUDAD		CORREO ELECTRÓNICO	
BOGOTA D.C.,		mde@mde.com	
PAÍS		No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL	
COLOMBIA			
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO (32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1. OFICINA EUROPEA DE PATENTES		EP	11183605.2 30/09/2011

**PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PRODUCCIÓN DE HEMATITA
FINAMENTE DIVIDIDA Y DE PIGMENTOS DE ÓXIDO DE HIERRO ROJOS**

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la
5 producción de hematita finamente dividida y de pigmentos de óxido de hierro
rojos y al uso de las hematitas finamente divididas y a los pigmentos de óxido
de hierro rojos producidos mediante este procedimiento.

Los óxidos de hierro se emplean en muchos campos industriales. Así, por
ejemplo, se usan en pigmentos de color en cerámica, materiales de
10 construcción, plásticos, recubrimientos superficiales y papel, sirven como bases
para diversos catalizadores o materiales de apoyo y pueden adsorber o
absorber contaminantes. Los óxidos de hierro magnéticos se emplean en
medios de memoria magnética, tóner, ferrofluidos o en aplicaciones médicas,
por ejemplo, como agentes de contraste para la tomografía por resonancia
15 magnética.

En muchas de estas aplicaciones, el tamaño de las partículas de óxido de
hierro desempeña un papel decisivo. Las partículas que tienen un tamaño de
partícula menor o igual a 100 nm son requeridas para aplicaciones en las
cuales el efecto técnico está determinado por la superficie de las partículas.
20 Los óxidos de hierro que tienen un tamaño de partícula menor o igual a 100 nm
para los fines de la presente invención óxido de hierro finamente dividido o
partículas de óxido de hierro finamente dividido o cuando el óxido de hierro es
hematita, se denominan hematitas finamente divididas. Estas se usan, por
ejemplo, para aplicaciones catalíticas o en los campos de adsorción o
25 absorción o sensores. Los materiales superparamagnéticos o magnéticos

blandos se usan, por ejemplo, en aplicaciones médicas. Los pigmentos transparentes cuyo tamaño de partículas es inferior a la longitud de onda de la luz visible dan la impresión de ser transparentes, lo que se determina en primer lugar y, sobre todo, por la absorción debido a la baja dispersión de la luz.

- 5 En todos estos ejemplos de aplicaciones, la producción de un tamaño de partículas definido es de importancia decisiva. Sin embargo, la producción de óxidos de hierro finamente divididos de alta calidad que tengan un tamaño de partícula definido a escala industrial es complicado.

Existen varios procedimientos de producción de óxidos de hierro
10 finamente divididos y se pueden dividir principalmente en los siguientes grupos:

1. Procedimientos mecánicos
2. Procedimientos en fase gaseosa
3. Procedimientos en fase líquida

Como se mostrará a continuación, todos los procedimientos existentes
15 están asociados con las desventajas de que el proceso de producción o bien es muy complicado y requiere mucha energía, o es necesario separar los subproductos mediante un procedimiento complicado, o los materiales y materias primas a utilizar tienen que cumplir requisitos exigentes con respecto a su composición, o el óxido de hierro finamente dividido obtenido no se puede
20 obtener con una gran pureza y/o los productos sólo se pueden obtener con un bajo grado de conversión. Por consiguiente sigue existiendo una necesidad de proporcionar un procedimiento acuoso simple, económico, que no está basado en una calidad específica de las materias primas y que, sin embargo, proporcione óxidos de hierro finamente divididos de gran pureza,
25 especialmente óxidos de hierro finamente divididos en la modificación de

hematita. Esta se usa, por ejemplo, en procesos de formación de pigmentos para la producción de pigmentos de óxidos de hierro rojos.

El óxido de hierro finamente dividido es difícil de obtener por métodos mecánicos (molienda) y frecuentemente se produce contaminación por
5 abrasión del elemento de molienda. El óxido de hierro finamente dividido, especialmente el óxido de hierro finamente dividido en la modificación de hematita, tiene una elevada energía superficial y la energía que hay que utilizar para el triturado de partículas primarias finamente divididas, por consiguiente, aumenta a medida que disminuye el tamaño de las partículas y los
10 procedimientos de producción mecánica para las partículas finamente divididas requieren, por consiguiente, mucha energía y no son muy adecuadas.

Los procedimientos en fase gaseosa incluyen técnicas de deposición de vapor químico, deposición por ablación láser, pulverización catódica o ignición a altas temperaturas. Para este fin, se usa otro óxido de hierro finamente
15 dividido y se calcina, generalmente usando procedimientos de ignición, con los cuales también se obtiene una hematita finamente dividida [por ej., en los documentos US 5004504, US 5614012]. Estas partículas se pueden producir a escala industrial y se usan como pigmentos transparentes. Estos procedimientos generalmente utilizan temperaturas elevadas, como resultado
20 de lo cual, se pueden formar agregados duros, los cuales requieren un posterior tratamiento mecánico y se pueden romper en partículas primarias finamente divididas sólo con gran dificultad y con un elevado consumo de energía.

Sin embargo, las partículas de óxido de hierro finamente divididas se
25 pueden obtener muy fácilmente a temperaturas moderadas por

descomposición térmica de carbonilo de hierro o compuestos precursores orgánicos de hierro [A. Shavel, L.M. Liz-Marzán, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009), 3762.]. Estas síntesis tienen la desventaja de que los compuestos orgánicos metálicos utilizados no están disponibles en grandes cantidades, son caros y de que los subproductos orgánicos de la reacción precisan una eliminación complicada.

La síntesis en la fase líquida es generalmente significativamente más apropiada para la producción de óxidos de hierro finamente divididos. Esto incluye varios procedimientos, tales como precipitación y reacciones de hidrólisis, síntesis hidrotérmicas y solvotérmicas, procedimientos sol-gel y procedimientos de microemulsión.

Para la producción en la fase líquida, se puede hacer una distinción entre síntesis en líquidos acuosos y no acuosos. Las síntesis en la fase no acuosa tienen la gran desventaja de que se requiere una complicada eliminación de los disolventes no acuosos y purificación de las aguas residuales y debido a su inflamabilidad, en general, exige importantes medidas de higiene ocupacional. Es deseable desarrollar un procedimiento puramente acuoso robusto que no plantee requisitos exigentes respecto a las materias primas utilizadas.

Los óxidos de hierro se pueden obtener mediante precipitación acuosa y reacciones de hidrólisis de sales de hierro (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim 2006, Capítulo 3.1.1. Pigmentos de óxido de hierro, págs. 61-67). Los pigmentos de óxido de hierro obtenidos mediante el procedimiento de precipitación se producen a partir de soluciones de sal de hierro y compuestos alcalinos en presencia de aire. El control dirigido de la reacción también permite preparar de esta manera partículas de goethita,

magnetita y maghemita finamente divididas.

Sin embargo, la producción acuosa de hematita finamente dividida, que corresponde a la modificación $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es significativamente más complicada. El uso de una etapa de madurado, también permite producir hematita por precipitación acuosa directa con adición de un óxidos de hierro finamente divididos en la modificación maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o la modificación lepidocrita, $\gamma\text{-FeOOH}$, como núcleo [documentos 5.421.878; EP 0645437, WO 2009/100767], pero la hematita finamente dividida con el significado de la presente invención, es decir, que tiene un tamaño de partícula menor o igual a 100 nm, no se puede obtener de esta manera.

Otro procedimiento para la producción de pigmentos de óxidos de hierro rojos es el procedimiento de Penniman (documentos US 1.327.061; US 1.368.748; US 2.937.927, EP 1106577A, US 6.503.315). Aquí, los pigmentos de óxido de hierro rojos se producen por disolución y oxidación de metal de hierro con adición de un núcleo de óxidos de hierro. Así, SHEN, Qing; SUN, Fengzhi; Wujiyan Gongye 1997, (6), 5 - 6 (CH), Wujiyan Gongye Bianjib, (CA 128:218378n) han divulgado un procedimiento en el cual el ácido nítrico diluido actúa sobre el hierro metálico a temperatura elevada. Esto forma una suspensión de núcleo de hematita. Este se forma de una manera conocida per se formando una suspensión de pigmento rojo y el pigmento, si se desea, se aísla de esta suspensión de forma convencional. Sin embargo, los pigmentos rojos producidos mediante este procedimiento, tienen una saturación de color comparativamente baja, que es similar a la saturación de color de un estándar 130 comercial y se usan, por consiguiente, fundamentalmente en la industria de los materiales de construcción. El documento EP 1106577A divulga una

variante del procedimiento de Penniman que comprende la acción de diluir ácido nítrico en hierro metálico a temperatura elevada para producir núcleos, es decir, óxidos de hierro finamente divididos que tienen un tamaño de partícula menor o igual a 100 nm. La reacción del hierro metálico con ácido nítrico es una reacción compleja y, puede, dependiendo de las condiciones experimentales, conducir a pasivación del hierro y, por lo tanto, a la detención de la reacción o a la disolución del hierro formando nitrato de hierro disuelto. Ambas vías de reacción son indeseables y la producción de hematita finamente dividida sólo se logra en condiciones experimentales restringidas. El documento EP 1106577A describe dichas condiciones experimentales para la producción de hematita finamente dividida. Aquí, el hierro metálico se hace reaccionar con ácido nítrico diluido a temperaturas en el intervalo de 90 a 99 °C. Ahora se ha descubierto que este procedimiento de producción requiere un buen mezclado mecánico de la mezcla de reacción, ya que en estas condiciones sólo se pueden lograr conversiones bajas con tiempos de reacción prolongados sin mezclado mecánico de los reactantes. Para garantizar un buen mezclado mecánico, es necesario un diseño del reactor complicado. Además, en estas condiciones de reacción, las conversiones de hierro respecto al ácido nítrico usado fluctúan, es decir, el procedimiento no procede de manera estable. Se ha descubierto que en estas condiciones, la calidad del hierro usado influye en las conversiones del hierro respecto al ácido nítrico utilizado y hace el transcurso de la reacción menos previsible y menos fiable entre una reacción y otra.

Era un objetivo de la invención proporcionar un procedimiento acuoso robusto, estable y económico para la producción de hematita finamente

dividida, que proporcione, hematita finamente dividida con una alta conversión y gran pureza a partir de la cual se puedan producir pigmentos de óxido de hierro de gran pureza química, brillantes e intensamente coloreados en un procedimiento posterior de formación de pigmentos.

5 Ahora hemos descubierto que este objetivo complejo se logra mediante un procedimiento para la producción de hematita finamente dividida que tiene un tamaño de partícula menor o igual a 100 nm y un área superficial BET específica de desde 40 m²/g hasta 150 m²/g, medida de acuerdo con la norma DIN 66131, el cual comprende al menos las etapas de

- 10 a) proporcionar una mezcla de hierro metálico y agua que tiene una temperatura de desde 60 hasta 120 °C,
- b) añadir ácido nítrico diluido a la mezcla de la etapa a),
- c) separar la suspensión acuosa de hematita finamente dividida de cualquier resto de hierro metálico que no haya reaccionado,
- 15 d) opcionalmente aislar la hematita finamente dividida de la suspensión acuosa que se ha separado.

 El criterio del tamaño de las partículas se considera preferiblemente que se satisface cuando el 90 % de las partículas tiene un tamaño de partícula menor o igual a 100 nm, particularmente preferiblemente desde 30 nm hasta 90

20 nm.

 En la etapa b), la adición de ácido nítrico diluido se lleva a cabo preferiblemente a una velocidad de adición a la mezcla de la etapa a) tal que la mezcla de reacción se calienta hasta al menos 15 °C en menos de 120 minutos después de finalizar la adición de ácido nítrico, preferiblemente sin suministro

25 de calor externo. Igualmente se da preferencia a que la mezcla de reacción

alcance una temperatura máxima de desde 105 hasta 160 °C en la etapa b). Igualmente se da preferencia a que las etapas a) y b) se lleven a cabo en un recipiente cerrado hermético a la presión. Igualmente se da preferencia a esperar un descenso de la temperatura de reacción hasta menos de 100 °C después de finalizar la adición de ácido nítrico diluido en la etapa b) antes de llevar a cabo la etapa c).

La invención abarca cualquier combinación concebible de los diferentes procedimientos definidos y de los parámetros de los materiales y sus intervalos preferidos.

El procedimiento de la invención para la producción de hematita finamente dividida, en donde la hematita finamente dividida tiene un tamaño de partícula menor o igual a 100 nm y un área superficial BET específica de desde 40 m²/g hasta 150 m²/g, preferiblemente desde 60 m²/g hasta 120 m²/g, medida de acuerdo con la norma DIN 66131, particularmente preferiblemente comprende las etapas:

- a) calentar una mezcla de hierro metálico y agua desde 60 hasta 120 °C, preferiblemente desde 75 hasta 120 °C, en un vaso cerrado hermético a la presión,
- b) añadir ácido nítrico diluido a la mezcla de la etapa a) a una velocidad de adición tal que la mezcla de reacción se calienta hasta al menos 15 °C, preferiblemente hasta más de 20 °C, particularmente preferiblemente más de 30 °C, en menos de 120 minutos, preferiblemente menos de 90 minutos, después de finalizar la adición de ácido nítrico diluido y la mezcla de reacción alcanza una temperatura máxima de desde 105 hasta 160 °C, preferiblemente

desde 120 hasta 160 °C, incluso sin el suministro de calor externo,

- c) esperar a un descenso de la temperatura de reacción hasta menos de 100 °C,
- d) separar la suspensión acuosa de hematita finamente dividida del hierro metálico y
- e) opcionalmente aislar la hematita finamente dividida de la suspensión acuosa que se ha separado.

Además, se ha descubierto que el procedimiento de acuerdo con la invención permite conversiones significativamente superiores del hierro metálico utilizado. Basándose en los materiales de partida, hierro y ácido nítrico, es deseable conseguir una conversión muy elevada de hierro en hematita finamente dividida respecto al ácido nítrico utilizado. Esto conduce a un procedimiento significativamente más respetuoso con el medio ambiente, ya que se consume menos materia prima (HNO_3) y se forman menores cantidades de subproductos dañinos en forma de nitrato amónico (NH_4NO_3) y óxidos de nitrógeno (NO_x). La relación entre el hierro que ha reaccionado (calculado en moles) y el ácido nítrico utilizado (calculado en moles) sirve como índice para la conversión. Este índice, se conoce para los fines de la presente invención, como factor de conversión molar. El procedimiento de la invención permite lograr factores de conversión molar de más de 1,3, es decir, más de 1,3 mol de hierro se convierten en hematita finamente dividida por mol de HNO_3 usado. La determinación de este factor de conversión molar se describe en la sección de procedimientos. Este elevado factor de conversión molar también se consigue con una mayor fiabilidad que con los procedimientos de la técnica anterior. Además, estos factores de conversión molar también se consiguen utilizando

diferentes grados de hierro como materia prima.

A continuación se describe más detalladamente el procedimiento de la invención.

En la etapa a) de este procedimiento, se disponen en primer lugar el
5 hierro metálico y el agua en un reactor, preferiblemente en un reactor resistente a los ácidos y de presión regulada y se calienta hasta una temperatura de desde 60 hasta 120 °C, preferiblemente desde 75 hasta 120 °C, muy particularmente preferiblemente desde 75 hasta 95 °C. El reactor se cierra durante el calentamiento, de modo que dentro del reactor se pueden dar
10 presiones superiores a 1000 hPa [1 bar]. En general, la presión dentro del reactor está limitada por medidas de seguridad (por ej., una válvula de sobrepresión) a una presión técnicamente manejable. Las presiones normales que se producen en el proceso son, por ejemplo, desde 0,2 hasta 1 MPa.

Como hierro metálico, generalmente se utiliza chatarra de hierro en forma
15 de alambre, chapas, clavos o virutas gruesas. Las partes individuales tienen cualquier forma y habitualmente tienen un grosor (por ej., medido como diámetro de un alambre o diámetro de una chapa) de desde aproximadamente 0,1 milímetros hasta aproximadamente 3 milímetros. El tamaño de los haces de cables o de las chapas que se usan en el procedimiento viene generalmente
20 determinado por aspectos prácticos. Por lo tanto, el vaso hermético a la presión tiene que poder llenarse con este material de partida sin dificultad, lo que generalmente se lleva a cabo mediante un orificio.

El hierro metálico utilizado en el procedimiento de la invención generalmente tiene un contenido de hierro de > 90 %. Los metales extraños,
25 tales como manganeso, cromo, silicio, níquel, cobre y otros elementos

generalmente están en forma de impurezas en esta chatarra de hierro. Sin embargo, también es posible utilizar hierro metálico que tiene una pureza superior sin desventajas. Por otro lado, los polvos de hierro, por ejemplo, no son muy adecuados para este procedimiento porque debido a la elevada área superficial, presentan una reactividad excesiva y podrían dar lugar a reacciones vigorosas. Para los fines de la presente invención, el hierro metálico también se denomina hierro elemental.

La obtención de la mezcla de acuerdo con la etapa a) se efectúa preferiblemente calentando una mezcla de hierro metálico y agua. Después de calentar, el ácido nítrico se añade preferiblemente a la mezcla precalentada de hierro metálico y agua a una velocidad de adición elevada en la etapa b), preferiblemente en un reactor cerrado hermético a la presión. No es necesario el mezclado mecánico de los reactantes (por ej., agitando o con circulación bombeada). El procedimiento de la invención se lleva a cabo preferiblemente sin mezclado mecánico de los reactantes.

El ácido nítrico diluido usado en la etapa b) del procedimiento de la invención preferiblemente tiene concentraciones de desde el 10 hasta el 67 % en peso de HNO_3 , preferiblemente en el intervalo desde el 20 hasta el 67 % en peso de HNO_3 . Además del ácido nítrico también se puede usar otro ácido, por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. Se da preferencia a no usar otro ácido además del ácido nítrico diluido en esta etapa del procedimiento. Esto tiene la ventaja de que el óxido de hierro finamente dividido que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención tiene un contenido de azufre y cloro muy bajo. Esto es ventajoso para el uso en catalizadores, ya que el azufre y el cloro representan venenos conocidos para los catalizadores en

14

algunas reacciones. El ácido nítrico se añade a la chatarra de hierro inicialmente cargada en el agua y se diluye con el agua inicialmente cargada. La concentración calculada de HNO_3 añadido que se establecería sin otra reacción química en esta mezcla es preferiblemente desde el 2 hasta el 15 %
5 en peso. Cuando la concentración de HNO_3 calculada está por debajo del 2 % en peso, no se produce suficiente conversión en partículas de hematita.

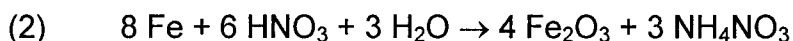
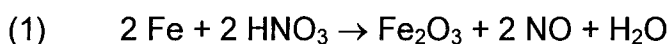
En general, en la etapa a) se cargan inicialmente desde $>1,33$ hasta 16 mol de hierro, preferiblemente desde 1,5 hasta 4 mol, por mol de HNO_3 . Una cantidad de desde $>1,33$ mol hasta 1,8 mol de Fe por mol de HNO_3
10 (dependiendo del factor de conversión molar conseguido) significa una cantidad subestequiométrica de HNO_3 en el procedimiento de la invención. En este caso, después de completada la reacción del HNO_3 queda generalmente hierro metálico. Una vez separada la suspensión de la hematita finamente dividida, el hierro metálico que queda en el vaso de reacción, se puede reutilizar en la
15 siguiente reacción. El hierro metálico restante en el vaso de reacción también se puede usar junto con hierro fresco en la siguiente reacción, de modo que la reacción completa de las materias primas utilizadas se produce en varios lotes en un modo de operación que usa una cantidad subestequiométrica de ácido nítrico, es decir, un exceso de hierro y la fase acuosa de la suspensión de la
20 hematita finamente dividida no contiene ningún ácido nítrico no consumido que tenga que ser neutralizado o desechado de manera costosa o que pudiera dar lugar a reacciones indeseables en subsiguientes lotes.

La velocidad de adición del ácido nítrico en la etapa b) se selecciona de modo que se produzca un aumento de temperatura de al menos $15\text{ }^\circ\text{C}$,
25 preferiblemente $20\text{ }^\circ\text{C}$, muy particularmente preferiblemente aproximadamente

30 °C, como resultado de la reacción exotérmica del ácido nítrico con el hierro metálico y de modo que se alcance una temperatura máxima de desde 105 °C hasta 160 °C, preferiblemente desde 120 hasta 160 °C, en la mezcla de reacción durante el transcurso de la reacción. La etapa b) del procedimiento de la invención se lleva a cabo preferiblemente sin suministro de calor externo. Esta temperatura máxima de la temperatura más alta debería alcanzarse preferiblemente en menos de 120 minutos, particularmente preferiblemente en menos de 90 minutos, después de finalizar la adición de ácido nítrico. Aquí, la presión en el reactor, preferiblemente en el reactor cerrado hermético a la presión, aumenta hasta por encima de 0,1 MPa [1 bar], preferiblemente hasta desde 0,11 hasta 1 MPa [desde 1,1 hasta 10 bar]. Durante esta reacción, los óxidos de nitrógeno, entre otros, se forman como subproducto. No es posible establecer una velocidad de adición absoluta en "x ml de HNO₃/litro de volumen de lote" en esta reacción, ya que el aumento de temperatura en la mezcla de reacción durante y después de la adición de ácido nítrico junto con la velocidad de adición en "x ml de HNO₃/litro de volumen de lote", depende de varios parámetros, tales como el tamaño del lote, el aislamiento térmico del vaso de reacción o el tipo de hierro metálico usado. Cuanto mayor es el tamaño del lote, menor es la velocidad de adición de HNO₃ requerida con el fin de llevar la mezcla de reacción hasta el intervalo de temperatura requerido de acuerdo con las reivindicaciones. Cuanto mayor es el aislamiento térmico del vaso de reacción, menor es la velocidad de adición de HNO₃ requerida para llevar la mezcla de reacción hasta el intervalo de temperatura requerido de acuerdo con las reivindicaciones. No es una velocidad de adición absoluta en un intervalo particular, sino más bien el aumento de la temperatura en la mezcla de

reacción hasta los valores especificados en las reivindicaciones como resultado de la reacción exotérmica del ácido nítrico con el hierro metálico, es decir, sin suministro de calor externo, lo que es relevante para el elevado factor de conversión logrado en el procedimiento de la invención. Un experto en la materia determinará la velocidad de adición de HNO₃ necesaria para lograr el aumento de temperatura requerido de acuerdo con las reivindicaciones en el respectivo vaso de reacción mediante pruebas preliminares.

Se sabe que elevadas concentraciones de ácido nítrico pueden provocar la pasivación de la chatarra de hierro. Sin embargo, el rápido aumento de la concentración de HNO₃ en el procedimiento de la invención debido a la elevada velocidad de adición sorprendentemente no provoca pasivación del hierro, sino que tiene la ventaja técnica de que la reacción del hierro metálico con el ácido nítrico procede significativamente más deprisa y de forma más completa, y sin embargo de manera controlable y conduce a hematita finamente dividida de gran pureza. De esta manera, el factor de conversión molar en el procedimiento de la invención aumenta hasta un valor en el intervalo desde 1,3 hasta 1,8. Los factores de conversión molar calculados para las dos reacciones estequiométricas conocidas de acuerdo con



son 1,0 (ecuación de reacción 1) y 1,33 (ecuación de reacción 2). Por consiguiente, otras reacciones también tienen lugar con los factores de conversión relativamente altos conseguidos en el procedimiento de la invención. Los factores de conversión molar conseguidos mediante el procedimiento divulgado en el documento EP 1106577A son, de acuerdo con

nuestros estudios, menos de 1,3, a veces menos de 1,0. Además, los tiempos de reacción son más largos y los rendimientos espacio-temporales son, por consiguiente, menores. Por consiguiente, la conversión de hierro probablemente procede de acuerdo con las ecuaciones de reacción (1) y/o (2) en este procedimiento. Ya que en la producción de óxidos de hierro a escala industrial se usan cantidades de hierro de dos a cuatro cifras de kg por lote en la producción de óxidos de hierro, la combinación de los factores de conversión más altos conseguidos con los rendimiento espacio-temporales y la mayor estabilidad del procedimiento representa una ventaja significativa sobre los procedimientos de la técnica anterior.

Cuando la concentración de ácido nítrico se reduce como resultado de la reacción del ácido nítrico con el hierro metálico en el procedimiento de la invención, la temperatura y la presión dentro del reactor, preferiblemente, el reactor cerrado hermético a la presión, también disminuye. La reacción continúa hasta que la temperatura de reacción ha disminuido hasta menos de 100 °C. Dado que la reacción ya se ha completado de sobra después de haberse alcanzado la temperatura máxima, el reactor también puede enfriarse mediante medidas externas, por ejemplo, enfriamiento, hasta una temperatura de menos de 100 °C.

Una vez completada la reacción, la hematita finamente dividida está presente en una suspensión acuosa y puede usarse como suspensión en otros procedimientos o se puede lavar y/o aislar como un sólido por sedimentación, filtración o centrifugación.

La invención también proporciona la hematita finamente dividida obtenida mediante el procedimiento de la invención. La hematita finamente dividida

producida de esta manera consiste en más del 99 % en peso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o puede contener opcionalmente también proporciones de FeOOH , por ej., de $\alpha\text{-FeOOH}$ cristalino (goethita), en cantidades de hasta el 5 % en peso, preferiblemente menos del 1 % en peso. La hematita finamente dividida

5 producida mediante el procedimiento de la invención tiene un área superficial BET específica de desde $40 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $150 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente desde $60 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $120 \text{ m}^2/\text{g}$ (medida de acuerdo con la norma DIN 66131). La hematita producida mediante el procedimiento de la invención tiene una forma de las partículas redonda, oval o hexagonal y un tamaño de partícula en el intervalo

10 desde 20 hasta 100 nm. La hematita finamente dividida tiene una pureza elevada, incluso cuando se usa como materia prima hierro que tiene un contenido relativamente alto de metales extraños. Los metales extraños presentes en la chatarra de hierro son generalmente manganeso, cromo, aluminio, cobre, níquel, cobalto y/o titanio en diversas concentraciones y estos

15 también pueden precipitar en forma de óxidos o hidróxidos durante la reacción con el ácido nítrico y se pueden incorporar a la hematita finamente dividida, siendo los grados de incorporación muy diferentes. En el procedimiento de la invención, el manganeso, por ejemplo, se incorpora en la hematita con un grado de incorporación del 0,5 % o menos, es decir, basado en la chatarra de

20 hierro que ha reaccionado, el 0,5 % o menos del manganeso presente en la chatarra de hierro se incorpora al pigmento. Cuando, por ejemplo, se usa hierro metálico que tiene un contenido de manganeso de 1000 ppm como materia prima, la hematita finamente dividida obtenida mediante el procedimiento de la invención contiene, en un grado de incorporación del 0,5 %, sólo 5 ppm de Mn,

25 basado en el hierro presente en el pigmento.

La hematita finamente dividida de gran pureza producida mediante el procedimiento de la invención ofrece la siguiente ventaja para diversas aplicaciones: produce pigmentos particularmente puros y bien cristalizados que, por consiguiente, tienen un color y brillo particularmente intenso. La hematita finamente dividida de gran pureza que tiene un área superficial es apropiada para aplicaciones industriales en las cuales la pureza desempeña un papel importante, por ej., en acumuladores, baterías, aplicaciones médicas, como sensor, y tiene un gran importancia industrial para catalizadores, ya que muchas impurezas actúan, incluso en pequeñas cantidades, como veneno para el catalizador.

La invención también proporciona un procedimiento para la producción de pigmentos de óxido de hierro rojos, en los cuales la hematita finamente dividida anteriormente descrita se usa como núcleo.

Este procedimiento para la producción de pigmentos de óxido de hierro rojos comprende las etapas:

- i. producir una suspensión acuosa de hematita finamente dividida mediante el procedimiento inventivo divulgado anteriormente,
- ii. hacer reaccionar la suspensión acuosa de hematita finamente dividida como núcleo con una sal de hierro, un precipitado alcalino en presencia de gases que contienen oxígeno o hacer reaccionar hierro elemental, una sal de hierro y gases que contienen oxígeno para dar una suspensión de pigmento de hematita y
- iii. opcionalmente aislar el pigmento presente en la suspensión o bien no.

Las sales de hierro usadas son, por ejemplo, sulfato de hierro(II), nitrato de hierro(II), nitrato de hierro(III) o cloruro de hierro(II). Se da preferencia a usar

nitrate de hierro(II) y sulfato de hierro(II), particularmente preferiblemente nitrato de hierro(II).

Las sales de hierro se usan habitualmente en la forma de sus soluciones acuosas.

5 Como precipitantes alcalinos, es posible usar, por ejemplo, NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, NH₃ o NH₄OH u otros hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos. Se da preferencia al uso de hidróxidos de metales alcalinos o carbonatos de metales alcalinos, particularmente preferiblemente NaOH.

10 Los gases que contienen oxígeno usados en el procedimiento de la invención pueden ser, por ejemplo, aire, oxígeno, NO₂, O₃ o mezclas de los gases mencionados. Se da preferencia al aire.

El aislamiento del pigmento presente en la suspensión se lleva a cabo por filtración y/o sedimentación y secado.

15 En realizaciones preferidas, el procedimiento para la producción de pigmentos de óxido de hierro rojos se lleva a cabo como se ha descrito anteriormente con las siguientes condiciones adicionales.

- la reacción de la suspensión acuosa de hematita finamente dividida como núcleo con una sal de hierro se lleva a cabo en la presencia de hierro metálico a temperaturas en el intervalo desde 70 hasta 100 °C, y/o
- 20 • se usa una solución acuosa de nitrato de hierro(II) y opcionalmente una solución acuosa de sulfato de hierro(II) y/o
- la suspensión acuosa de la hematita finamente dividida se usa en una concentración de desde 1 hasta 50 g/l basado en el volumen de la mezcla de
- 25 reacción al inicio de la reacción, preferiblemente desde 5 hasta 40 g/l basado

en el volumen de la mezcla de reacción al inicio de la reacción y/o

- se usa hierro metálico en una concentración de desde 20 hasta 100 g/l basado en el volumen de la mezcla de reacción al inicio de la reacción y/o
- se introduce un gas que contiene oxígeno, preferiblemente aire, en la mezcla de reacción en una cantidad de desde 1 hasta 30 litros por hora y litros de volumen de reacción durante un tiempo de desde 2 hasta 150 horas durante el calentamiento hasta la temperatura de reacción y/o durante la reacción.

Aquí, la concentración de la solución de nitrato de hierro(II) se fija generalmente mediante una solución acuosa de nitrato de hierro(II) altamente concentrada, de modo que está en el intervalo desde 5 hasta 100 g/l, preferiblemente desde 5 hasta 60 g/l, basado en el volumen de la mezcla de reacción al inicio de la reacción.

La invención también proporciona el pigmento rojo de óxido de hierro obtenido mediante el procedimiento de la invención en sus diferentes realizaciones. Estos pigmentos son pigmentos que tienen una elevada pureza de color e intensidad de color como los obtenidos también mediante el procedimiento de acuerdo con el documento EP 1106577A. Los pigmentos rojos producidos mediante el procedimiento de la invención también muestran una saturación de color (C^*) de más de 39 unidades CIELAB en el ensayo de color.

La invención también proporciona el uso de la hematita finamente dividida producida mediante el procedimiento de la invención y del pigmento de óxido de hierro rojo producido mediante el procedimiento de la invención para la coloración de productos de la industria de las pinturas, barnices, recubrimientos, materiales de construcción, plásticos o papel, de productos

alimenticios, esmaltes de cocción o composiciones de recubrimiento de bobinas, arenas granuladas, ladrillos silicocalcáreos, esmaltes, esmaltes cerámicos, asfalto o mantillo de corteza o de productos de la industria farmacéutica, preferiblemente de comprimidos, o uso como adsorbente, sensor, catalizador o el uso como componente en baterías o acumuladores, electrodos o el uso como materia prima para la producción de otros óxidos de hierro o de sustancias químicas de hierro.

La invención proporciona adicionalmente un procedimiento para la coloración de productos de la industria de las pinturas, barnices, recubrimientos, materiales de construcción, plásticos o papel, de productos alimenticios, esmaltes de cocción o composiciones de recubrimiento de bobinas, arenas granuladas, ladrillos silicocalcáreos, esmaltes, esmaltes cerámicos, asfalto o mantillo de corteza o de productos de la industria farmacéutica, preferiblemente de comprimidos, usando la hematita finamente dividida producida mediante el procedimiento de la invención o el pigmento de óxido de hierro rojo producido mediante el procedimiento de la invención, llevándose a cabo la coloración mediante procedimientos ya conocidos.

Ejemplos y métodos

I. Descripción de la medición y los métodos de ensayo utilizados

I.1 El área superficial BET específica se midió de acuerdo con la norma DIN 66131.

I.2 Factor de conversión molar

El factor de conversión molar, que indica el número de moles de hierro que han reaccionado por mol de ácido nítrico usado, se determina pesando el hierro usado en la reacción en el estado seco antes del comienzo de la

reacción y pesando el hierro que queda en el reactor después de la reacción. Para este fin, el hierro húmedo se lava eliminando los residuos de pigmentos después de la reacción, se seca a 80 °C durante 24 horas y se pesa después de enfriar. La diferencia entre la chatarra de hierro utilizada y la chatarra de hierro desecada que queda después de la reacción se convierte en “mol de Fe” y el valor absoluto de “mol de Fe” se divide por el valor absoluto de “mol de HNO₃” (basado en la cantidad de HNO₃ usado), dando el factor de conversión molar.

I.3 Contenido de manganeso

La muestra se mezcla con ácido y se disuelve en un horno de microondas hasta que la muestra se ha disuelto completamente. El contenido de manganeso se mide a continuación mediante espectrometría de emisión óptica utilizando plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Mediante este procedimiento también se puede medir el contenido de otros metales extraños.

II. Ejemplos

Ejemplo 1:

Se disponen 8,44 kg (151,1 mol) de chapas de hierro perforadas (grosor 0,8 mm) en 61,3 kg de agua y se calientan hasta 80 °C. Se añaden 18,67 kg de ácido nítrico a una concentración del 30 % en peso (88,9 mol) durante un periodo de 10 minutos a una velocidad de adición de 1851 g/min. La cantidad de ácido nítrico añadida corresponde a una concentración inicial calculada de 7 % en peso en la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción aumenta durante un periodo de 20 minutos después de finalizar la adición de ácido nítrico hasta un máximo de 151 °C y la presión aumenta y está limitada hasta 4,3 bar. Se forma una suspensión de hematita y se obtienen 12,06 kg de

hematita finamente dividida tras filtración y secado del residuo. La hematita obtenida de esta forma tiene un área superficial BET determinada de acuerdo con la norma DIN 66131 de 48 m²/g. El factor de conversión molar del hierro metálico basado en el ácido nítrico usado es 1,7.

5 Ejemplo 2:

Se disponen 5,42 kg (97,1 mol) de alambre de hierro (clavos) en 68,2 kg de agua y se calientan hasta 80 °C. Se añaden 11,84 kg de ácido nítrico a una concentración del 30,4 % en peso (57,1 mol) durante un período de 10 minutos a una velocidad de adición de 1174 g/min. La cantidad de ácido nítrico añadida
10 corresponde a una concentración inicial calculada de 4,5 % en peso en la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción aumenta durante un período de 60 minutos después de finalizar la adición de ácido nítrico hasta un máximo de 125 °C y la presión aumenta y está limitada hasta 4,5 bar. Se forma una suspensión de hematita y se obtienen 6,54 kg de hematita finamente
15 dividida tras filtración y secado del residuo. La hematita obtenida de esta forma tiene un área superficial BET determinada de acuerdo con la norma DIN 66131 de 73 m²/g. El factor de conversión molar del hierro metálico basado en el ácido nítrico usado es 1,43.

Ejemplo 3:

20 Se disponen 8,44 kg (151,1 mol) de alambre de hierro (clavos) en 61,3 kg de agua y se calientan hasta 95 °C. Se añaden 18,67 kg de ácido nítrico a una concentración del 30 % en peso (88,9 mol) durante un período de 10 minutos a una velocidad de adición de 1851 g/min. La cantidad de ácido nítrico añadida
corresponde a una concentración inicial calculada de 7 % en peso en la mezcla
25 de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción aumenta durante un

período de 30 minutos después de finalizar la adición de ácido nítrico hasta un máximo de 143 °C y la presión aumenta y está limitada hasta 3,4 bar. Se forma una suspensión de hematita y se obtienen 10,67 kg de hematita finamente dividida tras filtración y secado del residuo. La hematita obtenida de esta forma

5 tiene un área superficial BET determinada de acuerdo con la norma DIN 66131 de 51 m²/g. El factor de conversión molar del hierro metálico basado en el ácido nítrico usado es 1,5.

Tamaño de las partículas: Las hematitas finamente divididas producidas de acuerdo con la invención tienen un tamaño de partícula menor o igual a 100

10 nm. El 90 % de las partículas de las hematitas finamente divididas producidas de acuerdo con la invención tienen un tamaño de partícula de desde 30 hasta 90 nm. El tamaño de las partículas se determina por microscopía electrónica.

Ejemplo comparativo 4:

Se disponen 5,42 kg (97,1 mol) de alambre de hierro (clavos) en 68,2 kg

15 de agua y se calientan hasta 80 °C. Se añaden 11,84 kg de ácido nítrico a una concentración del 30,4 % en peso (57,1 mol) durante un período de 59 minutos a una velocidad de adición de 200 g/min. La cantidad de ácido nítrico añadida corresponde a una concentración inicial calculada de 4,5 % en peso en la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción aumenta durante

20 un período de 140 minutos después de finalizar la adición de ácido nítrico hasta un máximo de 91 °C y la presión aumenta y está limitada hasta 4 bar. Se forma una suspensión de hematita y se obtienen 4,38 kg de hematita finamente dividida tras filtración y secado del residuo. La hematita obtenida de esta forma tiene un área superficial BET determinada de acuerdo con la norma DIN 66131

25 de 131 m²/g. El factor de conversión molar del hierro metálico basado en el

ácido nítrico usado es 0,96.

Ejemplo comparativo 5:

Se disponen 319 g (5,71 mol) de chapas de hierro perforadas (grosor 1,6 mm) en 3,2 kg de agua y se calientan hasta 95 °C. Se añaden 803 g de ácido nítrico a una concentración del 29,9 % en peso (3,81 mol) durante un período de 80 minutos a una velocidad de adición de 10 g/min. La cantidad de ácido nítrico añadida corresponde a una concentración inicial calculada del 6 % en peso en la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción aumenta durante un período de 1 minuto después de finalizar la adición de ácido nítrico hasta un máximo de 99 °C y la presión aumenta y está limitada hasta 4 bar. Se forma una suspensión de hematita y se obtienen 320 g de hematita finamente dividida tras esta filtración y secado del residuo. La hematita obtenida de esta forma tiene un área superficial BET determinada de acuerdo con la norma DIN 66131 de 83 m²/g. El factor de conversión molar del hierro metálico basado en el ácido nítrico usado es 1,22.

Ejemplo comparativo 6:

Se disponen 5,42 kg (97,1 mol) de chapas de hierro perforadas (grosor 2 mm) en 68 kg de agua y se calientan hasta 80 °C. Se añaden 12 kg de ácido nítrico a una concentración del 30 % en peso (57,1 mol) durante un período de 10 minutos a una velocidad de adición de 1190 g/min. La cantidad de ácido nítrico añadida corresponde a una concentración inicial calculada del 4,5 % en peso en la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción aumenta durante un período de 10 minutos después de finalizar la adición de ácido nítrico hasta un máximo de 83 °C. Se forma una suspensión de hematita y se obtienen 3,9 kg de hematita finamente dividida tras filtración y secado del

28

residuo. La hematita obtenida de esta forma tiene un área superficial BET determinada de acuerdo con la norma DIN 66131 de 166 m²/g. El factor de conversión molar del hierro metálico basado en el ácido nítrico usado es 0,86.

Ejemplo 7 (pigmento de óxido de hierro)

- 5 Se disponen en un vaso de reacción 367 g de hierro, 0,66 mol de la suspensión de la hematita finamente dividida del Ejemplo 1 (correspondiente a 15 g/l basado en el volumen de reacción al inicio de la reacción), 1,56 mol de Fe(NO₃)₂ (40 g/l basado en el volumen de reacción al inicio de la reacción) y se completa hasta un volumen de 7 l con agua. La mezcla de reacción se calienta
- 10 hasta 85 °C y se completa durante 72 horas con la introducción de 52,5 l/h de aire. El pigmento se filtra, se lava hasta obtener una conductividad de menos de 2 mS y se seca a 80 °C en un horno de secado. Se formó un pigmento rojo.

28

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de hematita finamente dividida que tiene un tamaño de partícula menor o igual a 100 nm y un área superficial BET específica de desde 40 m²/g hasta 150 m²/g, (medida de acuerdo con la norma DIN 66131), que comprende al menos las etapas:
 - a) proporcionar una mezcla de hierro metálico y agua que tiene una temperatura de desde 60 hasta 120 °C,
 - b) añadir ácido nítrico diluido a la mezcla de la etapa a),
 - 10 c) separar la suspensión acuosa de hematita finamente dividida de cualquier hierro metálico que no haya reaccionado,
 - d) opcionalmente aislar la hematita finamente dividida de la suspensión acuosa que se ha separado.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la etapa b), la adición de ácido nítrico diluido se lleva a cabo a una velocidad de adición a la mezcla de la etapa a) tal que la mezcla de reacción se calienta hasta al menos 15 °C en menos de 120 minutos después de finalizar la adición de ácido nítrico.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la mezcla de reacción de la etapa b) alcanza una temperatura máxima de desde 105 hasta 160 °C.

4. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se espera a un descenso de la temperatura de reacción hasta menos de 100 °C después de finalizar la adición de ácido nítrico diluido en la etapa b).
5. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las etapas a) y b) se llevan a cabo en un vaso cerrado hermético a la presión.
6. Procedimiento para la producción de hematita finamente dividida, en el que la hematita finamente dividida tiene un tamaño de partícula menor o igual a 100 nm y un área superficial BET específica de desde 40 m²/g hasta 150 m²/g (medida de acuerdo con la norma DIN 66131), que comprende
 - a) calentar una mezcla de hierro metálico y agua desde 60 hasta 120 °C en un vaso cerrado hermético a la presión,
 - 15 b) añadir ácido nítrico diluido a la mezcla de la etapa a) a una velocidad de adición tal que la mezcla de reacción se calienta hasta al menos 15 °C en menos de 120 minutos después de finalizar la adición de ácido nítrico y la mezcla de reacción alcanza una temperatura máxima de desde 105 hasta 160 °C incluso sin suministro de calor externo,
 - 20 c) esperar un descenso de la temperatura de reacción hasta menos de 100 °C,
 - d) separar la suspensión acuosa de hematita finamente dividida del hierro metálico y
 - 25 e) opcionalmente aislar la hematita finamente dividida de la suspensión acuosa que se ha separado.

7. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la hematita finamente dividida tiene una forma de partícula redonda, oval o hexagonal.
- 5 8. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la hematita finamente dividida tiene un tamaño de partícula en el intervalo desde 20 hasta 100 nm.
9. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8,
10 en el que la hematita finamente dividida tiene un área superficial específica BET de desde 60 m²/g hasta 120 m²/g (medida de acuerdo con la norma DIN 66131).
10. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 9,
15 en el que el calentamiento de una mezcla de hierro metálico y agua en la etapa a) se lleva a cabo desde 75 hasta 120 °C.
11. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 10,
en el calentamiento de la mezcla de hierro metálico y agua en la etapa a) se
20 lleva a cabo desde 75 hasta 95 °C.
12. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el hierro metálico inicialmente cargado en la etapa a) se usa en la forma de alambre, chapas, clavos o virutas gruesas.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el hierro metálico inicialmente cargado en la etapa a) se usa en la forma de alambre o chapas que tienen un grosor de desde 0,1 milímetros hasta 3 mm.
- 5 14. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el hierro metálico inicialmente cargado en la etapa a) se usa con un contenido de hierro de >90 %.
- 10 15. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la hematita finamente dividida contiene menos del 0,5 % del manganeso presente en el hierro metálico que ha reaccionado.
- 15 16. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 15, en el que, en la etapa b), la adición de ácido nítrico diluido se lleva a cabo a una velocidad de adición a la mezcla de la etapa a) tal que la mezcla de reacción se calienta hasta más de 20 °C en menos de 120 minutos después de finalizar la adición de ácido nítrico incluso sin suministro de calor externo.
- 20 17. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 16, en el que, en la etapa b), la adición de ácido nítrico diluido se lleva a cabo a una velocidad de adición a la mezcla de la etapa a) tal que la mezcla de reacción se calienta hasta más de 30 °C en menos de 120 minutos después de finalizar la adición de ácido nítrico incluso sin suministro de calor externo.

18. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 17, en el que, en la etapa b), la adición de ácido nítrico diluido se lleva a cabo a una velocidad de adición a la mezcla de la etapa a) tal que la mezcla de reacción se calienta hasta más de 15 °C en menos de 90 minutos después de
5 finalizar la adición de ácido nítrico incluso sin suministro de calor externo.

19. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 18, en el que, en la etapa b), la adición de ácido nítrico diluido se lleva a cabo a una velocidad de adición a la mezcla de la etapa a) tal que la mezcla de
10 reacción se calienta hasta más de 20 °C en menos de 90 minutos después de finalizar la adición de ácido nítrico incluso sin suministro de calor externo.

20. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 19, en el que, en la etapa b), la adición de ácido nítrico diluido se lleva a cabo a
15 una velocidad de adición a la mezcla de la etapa a) tal que la mezcla de reacción se calienta hasta más de 30 °C en menos de 90 minutos después de finalizar la adición de ácido nítrico incluso sin suministro de calor externo.

21. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 20, en el que la mezcla de reacción alcanza una temperatura máxima de desde
20 120 hasta 160 °C en la etapa b).

22. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 21, en el que la presión en el vaso cerrado aumenta hasta por encima de 1000 hPa
25 en la etapa b).

23. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 22, en el que la presión en el vaso cerrado aumenta hasta por encima de 0,11 a 1 MPa en la etapa b).
- 5 24. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 23, en donde el procedimiento se lleva a cabo sin mezclado mecánico de los reactantes.
25. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 24, en el que la relación entre el Fe usado en moles y el HNO_3 usado en moles en la etapa b) es desde >1,33:1 hasta 16:1,25
- 10 26. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 25, en el que la relación entre el Fe usado en moles y el HNO_3 usado en moles en la etapa b) es desde >1,5 hasta 4.
- 15 27. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 26, en el que la relación entre el Fe usado en moles y el HNO_3 usado en moles en la etapa b) es desde >1,33 hasta 1.8.
- 20 28. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 27, en el que se añade hierro metálico fresco al hierro metálico que no ha reaccionado procedente de la vez anterior en la que se ha llevado a cabo el procedimiento en la etapa a) de la siguiente reacción.

29. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 28, en el que el ácido nítrico diluido tiene una concentración de desde el 10 hasta el 67 % en peso de HNO_3 , preferiblemente desde el 20 hasta el 67 % en peso.
- 5 30. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 29, en el que la cantidad de HNO_3 añadida basada en el peso de la mezcla de reacción es desde el 2 hasta el 15 % en peso.
31. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 30, en el que no se usa ningún ácido más en la adición al ácido nítrico.
- 10 32. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 30, en el que se usa otro ácido en la adición al ácido nítrico.
- 15 33. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 30, en el que se usa ácido sulfúrico en la adición al ácido nítrico.
34. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 33, en el que, después separar la suspensión de la hematita finamente dividida, el hierro metálico se vuelve a utilizar en la siguiente vez que se lleva a cabo la reacción del ácido nítrico con el hierro metálico.
- 20 35. Procedimiento para la producción de pigmentos de óxido de hierro rojos, que comprende las etapas:
- 25 i. producir una suspensión acuosa de hematita finamente dividida de

acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34,

- ii. hacer reaccionar la suspensión acuosa de hematita finamente dividida como núcleo con una sal de hierro, un precipitado alcalino en presencia de gases que contienen oxígeno o hacer reaccionar hierro elemental, una sal de hierro y gases que contienen oxígeno para dar una suspensión de pigmento de hematita y
- iii. opcionalmente aislar el pigmento presente en la suspensión.

36. Procedimiento para la producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con la reivindicación 35, en el que una solución acuosa de nitrato de hierro (II) y opcionalmente una solución acuosa de sulfato de hierro (II) se usan como sal de hierro en la etapa ii).

37. Procedimiento para la producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con las reivindicaciones 35 o 36, en el que, en la etapa ii), la suspensión acuosa de hematita finamente dividida se usa en una concentración de desde 1 hasta 50 g/l basado en el volumen de la mezcla de reacción al inicio de la reacción, preferiblemente desde 5 hasta 40 g/l basado en el volumen de la mezcla de reacción al inicio de la reacción.

38. Procedimiento para la producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 35 a 37, en el que, cuando la reacción de la suspensión acuosa de hematita finamente dividida como núcleo con una sal de hierro en la etapa ii) se lleva a cabo en la presencia de hierro metálico, el hierro metálico se usa en la etapa ii) en una concentración de

desde 20 hasta 100 g/l basado en el volumen de la mezcla de reacción al inicio de la reacción.

39. Procedimiento para la producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 35 a 38, cuando la reacción de la suspensión acuosa de hematita finamente dividida como núcleo con una sal de hierro se lleva a cabo en la presencia de hierro metálico en la etapa ii), la etapa ii) se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo desde 70 hasta 100 °C.
40. Procedimiento para la producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 35 a 37, en el que cuando la reacción de la suspensión acuosa de hematita finamente dividida como núcleo con una sal de hierro y un precipitante alcalino se lleva a cabo en la presencia de gases que contienen oxígeno en la etapa ii), se introduce en la mezcla de reacción un gas que contiene oxígeno, preferiblemente aire, en una cantidad de desde 1 hasta 30 litros por hora y litros de volumen de reacción durante un período de tiempo de desde 2 hasta 150 horas en la etapa ii) durante el calentamiento hasta la temperatura de reacción y/o durante la reacción.
41. Hematita finamente dividida obtenida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34.
42. Hematita finamente dividida de acuerdo con la reivindicación 41, en donde la hematita consiste en más del 99 % en peso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

43. Hematita finamente dividida de acuerdo con la reivindicación 41, en donde la hematita contiene hasta el 5 % en peso de FeOOH .

44. Hematita finamente dividida de acuerdo con la reivindicación 41, en donde la hematita contiene hasta el 5 % en peso de $\alpha\text{-FeOOH}$ cristalino.

45. Hematita finamente dividida de acuerdo con la reivindicación 41, en donde la hematita contiene hasta el 1 % en peso de $\alpha\text{-FeOOH}$ cristalino.

46. Pigmento de óxido de hierro rojo obtenido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 35 a 40.

47. Uso de la hematita finamente dividida de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 41 a 45 y del pigmento de óxido de hierro rojo de acuerdo con la reivindicación 46 para la coloración de productos de la industria de las pinturas, barnices, recubrimientos, materiales de construcción, plásticos o papel, de productos alimenticios, esmaltes de cocción o composiciones de recubrimiento de bobinas, arenas granuladas, ladrillos silicocalcáreos, esmaltes, esmaltes cerámicos, asfalto o mantillo de corteza o de productos de la industria farmacéutica, preferiblemente de comprimidos, o uso como adsorbente, sensor, catalizador o el uso como componente en baterías o acumuladores, electrodos o el uso como materia prima para la producción de otros óxidos de hierro o de productos químicos de hierro.

48. Procedimiento para la coloración de productos de la industria de las pinturas, barnices, recubrimientos, materiales de construcción, plásticos o papel, de productos alimenticios, esmaltes de cocción o composiciones de recubrimiento de bobinas, arenas granuladas, ladrillos silicocalcáreos,
- 5 esmaltes, esmaltes cerámicos, asfalto o mantillo de corteza o de productos de la industria farmacéutica, preferiblemente de comprimidos, que comprende las etapas:
- 10 x. producir la hematita finamente dividida de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 34 o del pigmento de óxido de hierro rojo de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 35 a 40,
- y. coloración de productos de la industria de las pinturas, barnices, recubrimientos, materiales de construcción, plásticos o papel, de productos alimenticios, esmaltes de cocción o composiciones de recubrimiento de bobinas, arenas granuladas, ladrillos silicocalcáreos,
- 15 esmaltes, esmaltes cerámicos, asfalto o mantillo de corteza o de productos de la industria farmacéutica, mediante la hematita finamente dividida y/o el pigmento de óxido de hierro rojo obtenidos de la etapa x) mediante procedimientos conocidos per se.

RESUMEN

PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PRODUCCIÓN DE HEMATITA FINAMENTE DIVIDIDA Y DE PIGMENTOS DE ÓXIDO DE HIERRO ROJOS

5

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de hematita finamente dividida y de pigmentos de óxido de hierro rojos producidos a partir de la hematita finamente dividida y el uso de las hematitas finamente divididas y los pigmentos de óxido de hierro rojos producidos mediante este procedimiento.

10

40

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION X PCT X MODELO DE UTILIDAD DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional:

(71) Solicitante(s) **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH**

(72) Inventor(es): **KETTELER, Guido; HOLTMANN, Udo; KISCHKEWITZ, Juergen**

(74) Apoderado: **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**

Prioridad	(31)	No. Prioridad	32)	Fecha	(33)	País
-----------	------	---------------	-----	-------	------	------

11183605.2

30/09/2011

EP

(85) Fecha límite inicio fase nacional: **30/04/2014**

(87) Publicación internacional:

(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT

Fecha: **04/04/2013**

Fecha de presentación de la solicitud: **15/08/2012**

No. Publicación: **WO2013/045608 A1**

No. de solicitud **PCT/EP2012/069181**

(54) Título: **PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PRODUCCIÓN DE HEMATITA FINAMENTE DIVIDIDA Y DE PIGMENTOS DE ÓXIDO DE HIERRO ROJOS**

(57) Resumen: Procedimiento para la producción de hematita finamente dividida que tiene un tamaño de partícula menor o igual a 100 nm y un área superficial BET específica de desde 40 m²/g hasta 150 m²/g, (medida de acuerdo con la norma DIN 66131), que comprende al menos las etapas: a) proporcionar una mezcla de hierro metálico y agua que tiene una temperatura de desde 60 hasta 120 °C; b) añadir ácido nítrico diluido a la mezcla de la etapa a);

CONTINUA AL RESPALDO

- c) separar la suspensión acuosa de hematita finamente dividida de cualquier hierro metálico que no haya reaccionado,
- d) opcionalmente aislar la hematita finamente dividida de la suspensión acuosa que se ha separado.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION X PCT X MODELO DE UTILIDAD DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional :

(71) Solicitante (s) **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH**

(72) Inventor(es) **KETTELER, Guido; HOLTMANN, Udo; KISCHKEWITZ, Juergen**

(74) Apoderado: **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**

(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33)	País
		11183605.2		30/09/2011		EP

(85) Fecha inicio fase nacional: **30/04/2014**

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha de presentación de la solicitud: **15/08/2012**

No. de solicitud **PCT/EP2012/069181**

(87) Publicación internacional

Fecha: **04/04/2013** Fecha (dd/mm/aa)

N° publicación: **WO2013/045608 A1**

(54) Título: **PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PRODUCCIÓN DE HEMATITA FINAMENTE DIVIDIDA Y DE PIGMENTOS DE ÓXIDO DE HIERRO ROJOS**

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl:	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s): LANXESS DEUTSCHLAND GMBH	
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) País
	11183605.2	30/09/2011	EP
		(72) Inventor(es): KETTELER, Guido HOLTMANN, Udo KISCHKEWITZ, Juergen	
		(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 30/04/2014		(87) Publicación Internacional	
Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha (dd/mm/aa)	
Fecha de presentación de la solicitud: 28/09/2012		Fecha: 04/04/2013	
No. De solicitud PCT/EP2012/069181		N° publicación: WO2013/045608 A1	
(54) Título: PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PRODUCCIÓN DE HEMATITA FINAMENTE DIVIDIDA Y DE PIGMENTOS DE ÓXIDO DE HIERRO ROJOS			

Resumen:

Procedimiento para la producción de hematita finamente dividida que tiene un tamaño de partícula menor o igual a 100 nm y un área superficial BET específica de desde 40 m2/g hasta 150 m2/g, (medida de acuerdo con la norma DIN 66131), que comprende al menos las etapas:

- a) proporcionar una mezcla de hierro metálico y agua que tiene una temperatura de desde 60 hasta 120 °C,
- b) añadir ácido nítrico diluido a la mezcla de la etapa a),
- c) separar la suspensión acuosa de hematita finamente dividida de cualquier hierro metálico que no haya reaccionado,
- d) opcionalmente aislar la hematita finamente dividida de la suspensión acuosa que se ha separado.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0022741

Bogotá D.C., Febrero 27 de 2014 - 15:10:01

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA

NI 800.020.909

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	619161126	27/02/2014	7.204.200.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	515.000.00	515.000.00
				\$515.000.00

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. PC1/EP2012/069181

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-065568- -00000-0000

Fecha: 2014-03-27 15:58:18
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR. NUEVAS CR
Eve: 378 FASE NACIONAL I
Folios: 45

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Febrero 27 de 2014 - 15:10:04

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0032806

Bogotá D.C., Marzo 26 de 2014 - 11:28:09

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA

NI 800.020.909

RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	5290	17/01/2014		31.000.00
RECIBO DE CA	999999999	13330	05/02/2014		464.000.00
RECIBO DE CA	999999999	13331	05/02/2014		464.000.00
RECIBO DE CA	999999999	13345	05/02/2014		128.000.00
RECIBO DE CA	999999999	22736	27/02/2014		93.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO

CONCEPTO

Vr.UNDITARIO

Vr.CONCEPTO

38 50005-01-01 SOLICITUDES

1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA
ADICIONAL A LAS 10 INIC

31.000.00

1.178.000.00

\$1.178.000.00

SON: **UN MILL Y CIENTO SETENTA Y OCHO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. Pc1 / E p 2012 / 069181

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-065568- -00000-0000

Fecha: 2014-03-27 15:58:18
Tra. 11 PATENTE Y II
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR. NUEVAS CR
Eve: 378 FASE NACIONAL I
Folios: 45

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Marzo 26 de 2014 - 11:28:09



45
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-065568- -00000-0000

Fecha: 2014-03-27 15:58:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 45

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTI

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única ,

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐