



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTA - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIP – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

Bogotá D.C., 13 de septiembre de 2018

Señores
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Ciudad

REFERENCIA: Expediente No. NC2017/0002126

TÍTULO: “PREPARACIÓN DE PIGMENTO ROJO DE ÓXIDO DE HIERRO”

SOLICITANTE: LANXESS DEUTSCHLAND GMBH

TRÁMITE: Respuesta a Concepto Técnico notificado mediante Oficio No. 9519 del 3 de agosto de 2018.

JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS, en mi condición de apoderado del señor **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH**, dentro del término legal, presento respuesta al Examen de Forma notificado mediante Oficio No. 9519 del 3 de agosto de 2018.

1. REIVINDICACIONES (Art. 30 D486)

El Examinador objeto el capítulo reivindicatorio porque:

“Las reivindicaciones 2, 4, 7 y no son claras porque presentan términos generales tales como: “métodos habituales” (Reiv. 4), “mezcla de hierro” (Reiv. 7), “mezclado mecánico y/o hidráulico” (Reiv. 2) los cuales aunque corresponden a términos conocidos en el campo técnico, abarcan alternativas abarcan alternativas que no se encuentran ejemplarizadas, por tanto no tendrían sustento en la descripción. Se sugiere sustituirlos por términos que den una razonable generalización”.

“La reivindicación 1 y 2 no es claras porque presentan términos relativos y/o imprecisos tales como: “al menos” (Reiv. 1, 2), “o inferior” (Reiv. 1). “o menos” (Reiv. 2) utilizados para definir el rango de varias características del producto deben eliminarse. Estos términos no permiten establecer un intervalo puntual para cada una

Visite nuestra página web: www.mdelaw.com



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTA - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIPI – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

de las características técnicas, no siendo estas precisas y por lo tanto no claras, ya que no permiten una comparación con el estado de la técnica. Se sugiere sustituirlas por un término preciso o un rango concreto”.

“En las reivindicaciones 1 y 9 hacen referencia a resultados a obtener como lo son: “una superficie BET específica de 40 m²/g a 150 m²/g (medida según la norma DIN 66131)” (Reiv. 1 y 9) que incluiría no sólo la solución propuesta por el solicitante sino todas las alternativas presentes o futuras que lleguen a ese resultado. Se sugiere reemplazarlo por las características esenciales que contribuyen a la obtención de ese efecto”.

“La reivindicación 1 tiene por objeto un procedimiento, se encuentra mal definido ya que, no muestra la secuencia de etapas técnicas y se limita a caracterizar el procedimiento con un único paso de la reacción, por todo lo anterior esta reivindicación no es clara. Se sugiere realizar las aclaraciones respectivas o definir la invención por sus características esenciales y estructurales, teniendo en cuenta de no modificar o ampliar la materia ya divulgada”.

“Se sugiere emplear verbos en infinitivo cuando se definen las etapas o pasos del procedimiento; por ejemplo, reemplazar expresiones como “reacción”, “añade”, “separación”, etc., por reaccionar, añadir, separar”.

“La expresión “o”, “preferentemente”, “preferente” encontrada en las reivindicaciones 2, 9 precediendo una característica no limitativo es, porque hace opcional a la característica y no limita el alcance la reivindicación”.

RI. Nuestro poderdante de acuerdo a las objeciones del Examinador procedió a:

La **Reivindicación 1 se modificó**, limitándola, donde se han incorporado todas las limitaciones de la **anterior Reivindicación 2** y y la **anterior Reivindicación 13**. Además, se ha **introducido una nueva característica técnica que especifica cómo se lleva a cabo el mezclado hidráulico**, que encuentra soporte en la página 13, líneas 1 a 4 de la solicitud presentada, y que reza: *“en donde el mezclado hidráulico se lleva a cabo con al al menos una bomba que saca la fase líquida del reactor en una salida y la conduce de nuevo al reactor en otro punto por una entrada”.*



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTÁ - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIP – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

Se **reemplazaron algunas de las expresiones** señaladas en el penúltimo punto de la página 3 de 18 del Oficio No. 9519, tal como lo solicita el Examinador. En algunos casos en nuestra opinión por motivos de claridad de la reivindicación se solicita respetuosamente mantenerlas como estaban.

El término “***preferentemente de 1 a 20 g/l***” que aparecía en la **anterior Reivindicación 16** se ha eliminado de la **nueva Reivindicación 6** y se **redactó una nueva Reivindicación 7** dependiente dirigida a esta materia.

El término “***preferentemente de 1 a 20 g/l***” que aparecía en la **anterior Reivindicación 16** se ha eliminado de la **nueva Reivindicación 8** y se redactó una **nueva Reivindicación 9** dependiente dirigida a esta materia.

Los términos “***preferentemente***” que aparecían en la **anterior Reivindicación 1** se han eliminado de la **nueva Reivindicación 1**.

El término “***mezclado mecánico y/o hidráulico***” se ha limitado a **mezclado hidráulico**, y a su vez éste se ha limitado a “***un mezclado hidráulico que se lleva a cabo con al menos una bomba que saca la fase líquida del reactor en una salida y la conduce de nuevo al reactor en otro punto por una entrada***”. Se considera por tanto que se ha limitado a una generalización razonable como el Examinador lo solicita.

Con respecto a la objeción del término “***métodos habituales***” seguimos discrepando de la opinión del Examinador. Este **término** se encuentra en la **Reivindicación 4** que es dependiente de cualquiera de las anteriores **Reivindicaciones 1 a 3**. Cuando **depende de la Reivindicación 1**, la



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTÁ - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIP – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

Reivindicación 4 está definiendo un procedimiento que tiene todas las características técnicas de la **Reivindicación 1**, y **adiciona una o más características técnicas**, en este caso la **separación del pigmento de hematita** por métodos habituales en química de separación de este tipo de productos, como los que se ejemplifican expresamente en la memoria de filtración y/o sedimentación y/o centrifugación. Como indica la Guía para el Examen de solicitudes de patente de Enero 2014, en adelante la GE, en el apartado 2.6.5.1 “*el significado y alcance de las palabras debe ser el que normalmente se les da en el área técnica de la solicitud, y tiene que ser claro para la persona de oficio versada en la materia*”. Con todo el respeto consideramos que el término puede ser general, pero solo pretende abarcar los métodos convencionales de separación, y conocidos para un experto. Pero además dichos métodos habituales tienen **soporte en la descripción** en página 7, líneas 2 a 4 donde se menciona expresamente que el procedimiento de la invención puede comprender, además

“En una forma de realización adicional el procedimiento de acuerdo con la invención comprende la separación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita de acuerdo con métodos habituales”.

Como indica la GE el soporte de una reivindicación debe buscarse en la descripción (toda), y no solo en los ejemplos. La GE indica (páginas 85 y 86) precisamente que las reivindicaciones son generalizaciones soportadas en la **descripción**, (se entiende que en toda la descripción, no solo en los ejemplos).



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTÁ - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIPI – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

*“El Examinador tendrá en cuenta que las reivindicaciones deben ser claras y concisas y estar **sustentadas en la descripción**”.*

Además, la GE señala también lo siguiente en la página 86:

“Si el examinador encuentra que uno o más términos específicos u opciones incluidos en los términos genéricos no resuelven el problema técnico con la solución propuesta ni logra los mismos efectos técnicos, entonces el examinador debe concluir que no está soportada por la descripción”

Pero el Examinador no ha encontrado, ni justificado por qué, qué método habitual de separación no sirven para separar el pigmento de hematita y poner en práctica la invención de la reivindicación 4 que justifiquen en base a la GE la limitación del término.

Con respecto al término **“mezcla de hierro”** éste debe entenderse como un **material de partida totalmente convencional** y por tanto cubre cualquiera mezcla que un experto en la materia sabe que se puede utilizar para realizar el procedimiento que se divulga en la presente solicitud. No hay razón justificada para impedirle al titular proteger cualquier material de partida convencional; a priori no hay motivo para pensar que determinadas mezclas de hierro que un experto en la materia está habituado a emplear, no se puedan emplear en este caso como material de partida. En opinión del Examinador este término abarca alternativas que no se encuentran ejemplarizadas, y no tienen sustento en la descripción. Con todo el respecto, no todas las alternativas que cubre una reivindicación tienen que estar ejemplificadas; los ejemplos concretos de una solicitud sirven para ilustrar la

Visite nuestra página web: www.mdelaw.com



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTÁ - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIPI – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

invención. El soporte de una reivindicación debe buscarse en toda la descripción, y no solo en los ejemplos. La Guía para el examen de solicitudes de patente de Enero 2014, en adelante la GE, indica (páginas 85 y 86) precisamente que las reivindicaciones son generalizaciones soportadas **en la descripción**, (se entiende que en toda la descripción, no solo en los ejemplos).

*“El Examinador tendrá en cuenta que las reivindicaciones deben ser claras y concisas y estar **sustentadas en la descripción**”. (el resaltado es nuestro)*

“Cada una de las reivindicaciones debe contener la solución técnica que se desea proteger, y la persona del oficio normalmente versada en la materia debe poder llevarla a cabo directamente, o por generalización del contenido divulgado en la descripción”.

“Las reivindicaciones son usualmente generalizaciones del contenido divulgado en la descripción”. (el resaltado es nuestro)

El soporte para el término “mezcla de hierro” se puede encontrar en la **descripción** tal como lo exige la GE al final de la página 14 de la solicitud. Copiamos el párrafo a continuación para comodidad del Examinador.

“En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se dispone una mezcla de hierro y agua y entonces se añade la suspensión de germen de hematita a la mezcla de hierro y agua”.

Además, la GE señala también lo siguiente en la página 86:

Visite nuestra página web: www.mdelaw.com



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTA - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIPI – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

“Si el examinador encuentra que uno o más términos específicos u opciones incluidos en los términos genéricos no resuelven el problema técnico con la solución propuesta ni logra los mismos efectos técnicos, entonces el examinador debe concluir que no está soportada por la descripción”.

Pero el Examinador no ha encontrado, ni justificado por qué, **qué mezclas de hierro no sirven** para poner en práctica la invención que justifiquen en base a la GE la limitación del término.

En cuanto a la falta de claridad de los términos **“al menos”** y **“o menos”**, señalamos en primer lugar que su significado es diferente y se comentan por separado.

El término **“o menos”** no puede tomarse de forma aislada, separado de la característica técnica de la que es parte. La **característica técnica** de la **Reivindicación 1** es **“100 nm o menos”** es decir, define que el tamaño de la partícula tiene que ser inferior o igual a 100 nm. **Cualquier otro tamaño superior a 100 nm queda fuera del ámbito de la Reivindicación.** Por tanto, **es un rango concreto y delimitado.** Dice la GE que no se admiten términos relativos, y cita como ejemplos términos aislados como **“mayor”**, **“delgado”**, **“fuerte”**. En efecto estos términos así aislados, sí son imprecisos porque no tienen posibilidad de compararse con nada y por tanto no definen de forma concreta:



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTA - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIPI – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

“Por las mismas razones no se admiten términos relativos del tipo “mayor”, “delgado”, “fuerte, ya que no tienen un significado preciso. En ningún caso estos términos se pueden utilizar para distinguir la invención del estado de la técnica. En estos casos, el examinador requerirá que estas expresiones se sustituyan por términos precisos, o rangos concretos de valores”.

Pero no es el caso. Por poner un ejemplo ilustrativo sencillo si se nos permite, si digo que soy delgada no se sabe cuánto peso; pero si digo que soy más delgada que Mónica que pesa 58 kg, entonces ya está claro que yo peso menos de 58 kg y mi peso queda definido por la comparación concreta.

Con todo el respeto **insistimos en que estos términos se encuentran en patentes concedidas en Colombia**, como ya citamos en nuestra anterior respuesta, pero algunos los señalamos de nuevo (ver resaltado a continuación) por ejemplo: en el Expediente No. 14-065.568:

*“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 ETC”.

O en el Exp. No. 14-132613:

“1. Procedimiento para la generación de gas de síntesis, que presenta las siguientes etapas:



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTÁ - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIP – AIPPI – ACPI
AAPI – ABPI – ABAP

*Disociar a una temperatura **superior a 1000 °C**, un fluido que contiene hidrocarburo en carbono e hidrógeno mediante un aporte de energía, que se produce **al menos** parcialmente por medio de calor, en el que la energía para disociar el fluido que contiene hidrocarburo se introduce principalmente por medio de un plasma, y en el que el carbono y el hidrógeno tras la etapa de disociación presentan una temperatura de al menos 200 °C;*

*poner en contacto agua con **al menos** una parte del carbono obtenido a partir de la etapa de disociación a una temperatura de 800 °C a 1700 °C, en el que, tras la puesta en contacto del carbono con el agua, se ha enfriado el carbono obtenido mediante la etapa de disociación en como máximo el 50 % en °C con respecto a su temperatura tras la etapa de disociación;*

*convertir **al menos** una parte del agua y del carbono obtenido mediante la etapa de disociación en gas de síntesis;*

en el que el carbono obtenido por medio de la etapa de disociación y el hidrógeno obtenido por medio de la etapa de disociación se ponen juntos en contacto con el agua”. (resaltados en negrita y subrayados).

Con respecto al término “**al menos**” presentamos los siguientes comentarios:

El solicitante ha **aceptado eliminar algún término “al menos”** de las **Reivindicaciones**, pero estamos en desacuerdo con el Examinador con respecto a esta objeción. Las patentes concedidas en Colombia mencionadas en la anterior respuesta, y alguna de las cuales se acaban de copiar arriba de nuevo en esta respuesta, contienen varios de estos términos (resaltados en negrita y subrayados).

El término **“al menos”** es de nuevo considerado por el Examinador como **relativo y/o impreciso**, que no ha aceptado nuestros argumentos anteriores. Tal y como se argumentó en la anterior respuesta es un término habitual en muchas patentes concedidas en todos los países y también en Colombia (ver arriba). Es un **término habitual en el lenguaje de patentes**, porque **permite al solicitante no limitar una característica innecesariamente. No es un término que aparezca citado en la GE como impreciso**. Ni tampoco lo menciona el Manual para el examen de solicitudes de patentes de invención elaborado para los países de la Comunidad Andina, por la OMPI, en la página 40:

4.6.3 Términos imprecisos o relativos

No se puede admitir términos imprecisos del tipo “aproximadamente”, “alrededor de” ya que en ese caso el alcance y ámbito de protección de la reivindicación deja de ser precisa y por lo tanto clara y no permite una comparación con el estado de la técnica. Se pueden permitir para características no esenciales cuando esté justificado y siempre y cuando permitan distinguir el estado de la técnica sin ambigüedad (novedad, nivel inventivo).

Por las mismas razones no se admiten términos relativos del tipo “mayor”, “delgado”, “fuente” ya que no tienen un significado preciso. En ningún caso estos términos se pueden utilizar para distinguir la invención del estado de la técnica. En estos casos se deben sustituir estas expresiones por términos precisos o rangos concretos de valores.

Como ve el Examinador se mencionan términos como **“aproximadamente”** o **“alrededor de”** que en efecto no delimitan claramente el ámbito. Pero no se menciona **“al menos”**, que insistimos está en múltiples patentes concedidas en el mundo y en Colombia.

El Examinador de nuevo **rechaza la expresión “una superficie BET específica de 40 a 150 m²/g” (medida según la norma DIN 66131)**, por considerarla un resultado a obtener. Con todo el respeto, discrepamos; **la**



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTA - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIPI – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

superficie BET específica se trata de un parámetro para caracterizar las partículas que se emplean como material de partida en el procedimiento. Parecería que el Examinador ha podido malinterpretar este hecho. Adjuntamos un enlace explicativo de que la superficie específica es una propiedad de los sólidos la cual es la relación entre el área superficial total y la masa del sólido, o volumen en bruto, o área en la sección transversal https://es.wikipedia.org/wiki/Superficie_espec%C3%ADfica

A mayor abundamiento la patente Colombiana antes citada y concedida contiene exactamente esta expresión (verla a continuación aquí subrayada).

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:

El **concepto** de “**resultado a obtener**” se trata en la GE en 2.6.5.8 y se aplica a reivindicaciones que se definen por el resultado a alcanzar, como sería el caso del Ejemplo ahí indicado: “***aparato de destilación caracterizado porque tiene un rendimiento del 99%***”, **sin que la reivindicación defina los elementos del aparato que permiten alcanzar dicho rendimiento del 99%.**

Pero el **parámetro BET** es como decimos un **parámetro que caracteriza las partículas de partida.**



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTA - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIP – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

La **nueva Reivindicación 1**, tiene por objeto un procedimiento que consiste en poner en contacto y hacer que reaccionen determinadas sustancias de partida que se caracterizan en la reivindicación, en unas condiciones de reacción que están definidas también de forma específica y clara. **Son las características esenciales, que definen la invención**, y la diferencian del estado de la técnica. La **reivindicación es una generalización** y no es un ejemplo concreto en el que sí se dan detalles más precisos, que sirve para ilustrar la invención.

Por último, una aclaración con respecto al **uso del término objetado “o”**. Este término indica alternativas. En el caso de la **nueva Reivindicación 8 el procedimiento definido y reivindicado contempla 3 posibilidades** de añadir la solución de nitrato de hierro (II). Son **exactamente 3 posibilidades**, las cuales son limitadas y definidas, a saber, **1) que la solución de nitrato de hierro (II) se añada antes, 2) que se añada después o 3) que se añada a la vez que la suspensión de germen de hematita**. El alcance de la **nueva Reivindicación 7** contempla estas 3 posibilidades.

Por lo expresado anteriormente, el solicitante pone a consideración del Examinador de Patentes un **NUEVO CAPITULO REIVINDICATORIO**, el cual incluye **nueve (9) nuevas reivindicaciones** en dos folios.

3. ANÁLISIS DE PATENTABILIDAD.

Novedad (Art 16 D486) y Nivel Inventivo (Art 18 D486)



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTA - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIP – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

El Examinador objeto la novedad y el nivel inventivo de las Reivindicaciones 1, 3, 4 y 5 con el documento **D1 (EP1293480)** y las Reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 16 con el documento **D2 (WO2013045608)**; y el nivel inventivo de las Reivindicaciones 6, 7 y 9 con el documento D3 (**JPS62230624**) porque:

“De acuerdo con la tabla anterior, las características esenciales del procedimiento de la reivindicación 1 habían sido divulgadas previamente en el documento D1, por lo tanto, la materia reivindicada no es nueva”.

“En consecuencia, la reivindicación 1 no es nueva, según lo divulgado en el documento D1”.

“Puesto que las reivindicaciones 2 a 5 y 16 dependientes no mencionan características novedosas adicionales tampoco se puede considera nueva”.

“El documento D1 se considera el estado de la técnica más cercano a la invención definida en la reivindicación 6 porque divulga un proceso para producir partículas granulares de hematita que procesa comprende i) pasar un gas que contiene oxígeno a través de una solución acuosa de nitrato ferroso en presencia de materiales de hierro y cristales de semillas de hematites a una temperatura de 80 a 90°C, obteniendo precipitados de color marrón rojizo que contienen partículas granulares de hematita; (...) (Resumen)”.

“La diferencia entre la invención definida en la reivindicación 6 y el procedimiento divulgado de D3 consiste en que el mezclado mecánico tiene lugar con dispositivos agitadores (2) seleccionados de agitadores axiales, agitadores radiales o agitadores tangenciales”.

“En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, incluiría un mezclado mecánico que tiene lugar con dispositivos agitadores (2) seleccionados de agitadores axiales, agitadores radiales o agitadores tangenciales en el procedimiento divulgado en el documento D3 en el procedimiento de D1 para llegar así al objeto de la reivindicación 6 de la solicitud. Por lo cual se considera obvia”.

“La diferencia entre la invención definida en la reivindicación 7 y el procedimiento divulgado de D1 consiste en que el mezclado mecánico tiene lugar con dispositivos agitadores (2) seleccionados de agitadores axiales, agitadores de paletas planas, agitadores de paletas inclinadas o agitadores de hélice”.

“En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, incluiría un mezclado mecánico que tiene lugar con dispositivos agitadores (2) seleccionados de agitadores axiales, agitadores de paletas planas, agitadores de paletas inclinadas o



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTA - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIPI – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

agitadores de hélice en el procedimiento divulgado en el documento D1 para llegar así al objeto de la reivindicación 7 de la solicitud. Por lo cual se considera obvia”.

“La diferencia entre la invención definida en la reivindicación 8 y el procedimiento divulgado de D1 consiste en que el mezclado mecánico tiene lugar con al menos un dispositivo agitador (2) que comprende al menos un órgano agitador (23), un accionamiento (21) y una conexión entre órgano agitador y accionamiento (22)”.

“En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, incluiría un mezclado mecánico que tiene lugar con al menos un dispositivo agitador (2) que comprende al menos un órgano agitador (23), un accionamiento (21) y una conexión entre órgano agitador y accionamiento (22) en el procedimiento divulgado en el documento D3 en el procedimiento de D1 para llegar así al objeto de la reivindicación 8 de la solicitud. Por lo cual se considera obvia”.

“La diferencia entre la invención definida en la reivindicación 9 y el procedimiento divulgado de D1 consiste en que el órgano agitador (23) comprende al menos una hélice, una lámina y/o una hoja”.

“En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, incluiría el órgano agitador (23) que comprende al menos una hélice, una lámina y/o una hoja en el procedimiento divulgado en el documento D3 en el procedimiento de D1 para llegar así al objeto de la reivindicación 9 de la solicitud. Por lo cual se considera obvia”.

“En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, incluiría el órgano agitador (23) que comprende al menos una hélice, una lámina y/o una hoja en el procedimiento divulgado en el documento D3 en el procedimiento de D1 para llegar así al objeto de la reivindicación 9 de la solicitud. Por lo cual se considera obvia”.

R/: Nuestro poderdante se permite manifestar en cuanto a las objeciones de **falta de novedad y nivel inventivo** de la solicitud, por parte del Examinador, lo siguiente:

Novedad.

Puesto que el Examinador **no ha objetado la novedad de la anterior Reivindicación 13**, y puesto que **todas las características de la Reivindicación 13 anterior, se han introducido en la nueva Reivindicación 1**, ésta resulta **NOVEDOSA**.



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTA - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIPI – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

Nivel Inventivo.

El nivel inventivo se discute a continuación a la vista de las referencias citadas en los documentos **D1 (EP1293480)** y **D2 (WO2013/045608A1)**, en este caso nos referimos a la patente correspondiente en México en español **MX2014003767A (adjunta)**, porque la solicitud internacional está en alemán).

Con respecto al documento **D3 (JPS62230624)**, puesto que el Examinador únicamente lo citó como relevante para las **Reivindicaciones originales 6, 7, y 9, que se han eliminado**, ya no resulta relevante para las **nuevas Reivindicaciones** que ahora se presentan y no hay por tanto a continuación ningún argumento relativo al documento **D3**.

En seguida, se analiza a continuación el nivel inventivo a la vista de los documentos **D1 y D2**.

Documento D1.

El Documento **D1** describe un proceso para fabricar pigmentos de hematita en el cual la suspensión de germen de hematita y, el hierro y una solución de nitrato de hierro (II), se hacen reaccionar en presencia de aire (véase el resumen). El mezclado en el documento **D1** se logra haciendo pasar aire a través de la suspensión (ver [0065]).



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTA - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIPI – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

La **nueva Reivindicación 1** difiere del documento **D1** en que al menos el documento **D1** **no divulga la característica técnica de mezclado hidráulico bajo las condiciones definidas en la nueva Reivindicación 1.**

Como se ha mostrado mediante los ejemplos de la solicitud frente a los ejemplos comparativos, el mezclado hidráulico las condiciones de la **nueva Reivindicación 1**, **permite una fabricación de hematita significativamente mejorada.** En particular, nos referimos a la Tabla 1 de la solicitud donde se pueden comparar entre sí el ejemplo comparativo 2 y el ejemplo 8:

- el **ejemplo comparativo 2** (con introducción normal de aire), que representa la introducción de aire como en el documento **D1**, y
- el **ejemplo 8** (con el bombeo especial según la **nueva Reivindicación 1**), ambos con la misma cantidad de aire de 2 m³/h.

Se puede ver claramente que la relación del Fe₂O₃ obtenido frente al Fe(NO₃)₂ consumido en el ejemplo comparativo 2 es 0,6, pero la **relación para el ejemplo 8 de la invención es de 1.4 y por tanto mucho mejor.** Esta efectividad mejorada e inesperada, se asocia al hecho de llevar a cabo el procedimiento con el mezclado hidráulico de la **nueva reivindicación 1** en las condiciones reivindicadas, que es la característica técnica diferenciadora, e indica por tanto la no obviedad frente al documento **D1**.



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTA - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIPI – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

Por lo tanto, para una realización específica de este tipo según **la nueva Reivindicación 1**, el documento **D1 no proporciona ninguna enseñanza o sugerencia al experto en la técnica de cambiar la introducción de aire en el procedimiento por un proceso de bombeo** especial con la esperanza razonable de proporcionar un procedimiento de efectividad mejorada.

Documento **D2**

El documento **D2 (WO2013/045608 = MX2014003767A)** describe un proceso para la fabricación de pigmentos de hematita, en el que el hierro se hace reaccionar junto con una suspensión de germen de hematita y una solución de nitrato de hierro (ii) en presencia de aire. El mezclado es similar al documento **D1** simplemente introduciendo aire a través de la mezcla de reacción. En el documento **D2 no se lleva a cabo una mezcla mecánica adicional**, que de hecho incluso se señala expresamente que no es ni necesaria, lo cual alejaría a un experto de la solución de la presente invención (ver texto de de la solicitud MX2014003767A página 11, líneas 27 a 30, (que copiamos por comodidad del Examinador a continuación) y el Ejemplo 7 que menciona expresamente la introducción de aire).

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.



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTA - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIP – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

Ejemplo 7 (pigmento de óxido de hierro)

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 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ (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 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.

Para el documento **D2**, se aplican los mismos argumentos ya dados para el documento **D1**. También aquí la diferencia en el mezclado hidráulico, conduce al efecto mejorado e inesperado.

Por lo tanto, para una realización específica de este tipo según la **nueva Reivindicación 1**, el documento **D2 no proporciona ninguna enseñanza o sugerencia al experto en la técnica de cambiar la introducción de aire en el procedimiento por un proceso de bombeo especial** con la esperanza razonable de proporcionar un procedimiento de efectividad mejorada. Más bien incluso al contrario, señala que no es necesario el mezclado mecánico, y que es preferible sin mezclado de los reactantes.

Por lo tanto, consideramos que las **Nuevas Reivindicaciones NO SON OBIAS** frente al documento **D1** ni al documento **D2**.



MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS SAS
IP LAWYERS

BOGOTA - COLOMBIA

AK. 24 No. 37 31 Of. 202
TEL. (571) 2444096 – 3690624 –
2444938 - Fax (571) 2442496
E-mail: mde@mdelaw.com
MIEMBROS
INTA – ASIPI – AIPPI – ACPI
AAAPI – ABPI – ABAPI

Por lo expresado anteriormente, el **Procedimiento para la preparación de pigmentos de hematita, tal como se describe en la presente solicitud de patente de invención** de nuestro poderdante, **no está comprendida en el estado de la técnica o anticipada**, ni se encuentran definidas ni mucho menos divulgada en los documentos **D1, D2 y D3** citados por el Examinador. Por lo tanto, la invención es **NOVEDOSA**, tiene **NIVEL INVENTIVO Y APLICACIÓN INDUSTRIAL**, es decir cumple con los requisitos de exigidos por la Decisión 486 del Acuerdo de la Comisión de la Comunidad Andina; además, estamos dando respuesta al Concepto Técnico notificado mediante Oficio No. 9519 del 3 de agosto de 2018.

Por lo anteriormente mencionado, solicito respetuosamente se proceda a **CONCEDER** la Patente de Invención titulada: **“PREPARACIÓN DE PIGMENTO ROJO DE ÓXIDO DE HIERRO”** a nombre de la sociedad **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH**, para las nuevas Reivindicaciones 1 a 9 inclusive.

Atentamente,



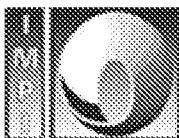
JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS
C.C. No. 19.270.955 Bogotá
T.P. No. 43.308 C.S.J.

Anexos:
Nuevas Reivindicaciones (9) en dos folios.
Documento D2 en español en treinta y nueve folios.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de pigmentos de hematita, que comprende hacer reaccionar al menos hierro con una suspensión acuosa de germen de hematita, que contiene gérmenes de hematita, que presentan un tamaño de partícula de 100 nm o inferior y una superficie BET específica de 40 m²/g a 150 m²/g (medida según la norma DIN 66131), y una solución de nitrato de hierro (II), en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno a temperaturas de 70 a 99 °C, generándose una suspensión de pigmento de hematita, en donde la reacción tiene lugar mezclando la fase líquida por medio de mezclado hidráulico en donde el mezclado hidráulico se lleva a cabo con al menos una bomba que saca la fase líquida del reactor en una salida y la conduce de nuevo al reactor en otro punto por una entrada y la gasificación con al menos un gas que contiene oxígeno con un volumen de gasificación de 6 m³ de volumen de gas / m³ de volumen de preparación / hora o menos.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo hasta que el pigmento de hematita presenta el tono de color deseado.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende además la separación del pigmento de hematita de la mezcla de reacción de acuerdo con métodos habituales.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el pigmento de hematita contenido en la suspensión de pigmento de hematita presenta la modificación α -Fe₂O₃.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el mezclado hidráulico tiene lugar con una cantidad de bombeo de 0,1 a 20 volúmenes de preparación/hora.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el mezclado hidráulico tiene lugar en un reactor con al menos una entrada y al menos una salida para la mezcla de reacción de tal manera que la velocidad de flujo en la entrada del reactor es al menos 0,05 m/s.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que la velocidad de flujo es al menos 0,06 m/s.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que
- la suspensión de germen de hematita se añade a al menos hierro, y
 - la solución de nitrato de hierro (II) se añade antes de la adición, después de la adición o al mismo tiempo que la adición de la suspensión de germen de hematita a la mezcla de al menos suspensión de germen de hematita y hierro, de tal manera que la concentración de nitrato de hierro (II) es de 0,1 a 25 g/l de fase líquida calculado con respecto a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ anhidro.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la concentración de nitrato de hierro (II) es de 1 a 20 g/l de fase líquida calculado con respecto a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ anhidro.



(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **30/04/2014** (51) Int. Cl: **C01G 49/06** (2006.01)
(22) Fecha de presentación: **28/03/2014** (86) Número de solicitud PCT: **EP 12/69181**
(21) Número de solicitud: **2014003767** (87) Número de publicación PCT: **WO 2013/045608 (04/04/2013)**

(30) Prioridad(es): **30/09/2011 EP 11183605.2**
(71) Solicitante:
LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
Kennedyplatz 1 50569 Köln DE
(72) Inventor(es):
Guido KETTELER
Sebastian-Schaeffer-Str. 11 Düsseldorf 40627 DE
Udo HOLTMANN
Juergen KISCHKEWITZ
(74) Representante:
Alma S. ÁLVAREZ Y DELUCIO
Insurgentes Sur 1602, 4To Piso BENITO JUAREZ
Distrito Federal 03940 MX

(54) Título: **PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PRODUCCION DE HEMATITA FINAMENTE DIVIDIDA Y DE PIGMENTOS DE OXIDO DE HIERRO ROJOS.**

(54) Title: **IMPROVED METHOD FOR PRODUCING FINELY DIVIDED HAEMATITE AND FOR PRODUCING IRON OXIDE RED PIGMENTS.**

(57) Resumen

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.

(57) Abstract

The invention relates to an improved method for producing finely divided haematite and iron oxide red pigments composed of the finely divided haematite, and to the use of the finely divided haematite and iron oxide red pigments produced according to said method.

**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
5 mejorado para la 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
10 industriales. Así, por ejemplo, se usan en pigmentos de color
en cerámica, materiales de 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
15 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
magnética.

En muchas de estas aplicaciones, el tamaño de las
20 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. Los óxidos de hierro que tienen un tamaño de
25 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
30 catalíticas o en los campos de adsorción o 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.

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 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 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 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, 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 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 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 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 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 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

5 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

10 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

15 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

20 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

25 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

30 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
5 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,
10 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.

15 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
20 norma DIN 66131, el cual comprende al menos las etapas de

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),

25 c) separar la suspensión acuosa de hematita finamente dividida de cualquier resto de hierro metálico que no haya reaccionado,

d) opcionalmente aislar la hematita finamente dividida de la suspensión acuosa que se ha separado.

30 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 nm.

En la etapa b), la adición de ácido nítrico diluido se
5 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 de calor externo. Igualmente se da preferencia a
10 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
15 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
20 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
25 150 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
30 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 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 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 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 determinado por aspectos prácticos. Por lo tanto, el vaso
5 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
10 %. Los metales extraños, 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
15 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
20 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
25 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
30 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 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 % 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 (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 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
5 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 hematita finamente dividida no contiene ningún ácido nítrico
10 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
15 temperatura de al menos 15 °C, preferiblemente 20 °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
20 120 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
25 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
30 [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 HNO_3 /litro de volumen de lote" en esta reacción, ya que el aumento de temperatura en la mezcla de reacción durante y

5 después de la adición de ácido nítrico junto con la velocidad de adición en "x ml de HNO_3 /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

10 hierro metálico usado. Cuanto mayor es el tamaño del lote, menor es la velocidad de adición de HNO_3 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,

15 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

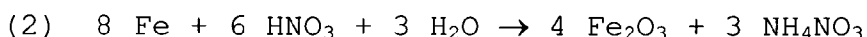
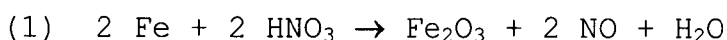
20 reivindicaciones como resultado de la reacción exotérmica del ácido nítrico con el hierro metálico, es decir, sin suministro de calor externo, lo que es relevante para el elevado factor de conversión logrado en el procedimiento de la invención. Un experto en la materia determinará la

25 velocidad de adición de HNO_3 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

30 pueden provocar la pasivación de la chatarra de hierro. Sin

embargo, el rápido aumento de la concentración de HNO_3 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.

5 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
10 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
15 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
20 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 α -Fe₂O₃ o puede contener
25 opcionalmente también proporciones de FeOOH, por ej., de α -FeOOH cristalino (goethita), en cantidades de hasta el 5 % en peso, preferiblemente menos del 1 % en peso. La hematita finamente dividida producida mediante el procedimiento de la invención tiene un área superficial BET específica de desde
30 40 m²/g hasta 150 m²/g, preferiblemente desde 60 m²/g hasta

120 m²/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 desde 20 hasta 100 nm.

5 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
10 titanio en diversas concentraciones y estos 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
15 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 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
20 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, basado en el hierro presente en el pigmento.

25 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
30 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 una 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 nitrato 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.

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.

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.

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

- 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 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

5 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

10 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,

15 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

20 la invención, llevándose a cabo la coloración mediante procedimientos ya conocidos.

Ejemplos y métodos

I. Descripción de la medición y los métodos de ensayo

25 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

30 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.

20

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 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

30

de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción aumenta durante un período 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
5 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
10 ácido nítrico usado es 1,7.

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
15 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 corresponde a una concentración inicial calculada de 4,5 % en peso en la mezcla de reacción. La
20 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 dividida
25 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:

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 %
5 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 de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción aumenta durante un
10 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
15 obtenida de esta forma 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
20 divididas producidas de acuerdo con la invención tienen un tamaño de partícula menor o igual a 100 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
25 determina por microscopía electrónica.

Ejemplo comparativo 4:

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
30 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 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 de 131 m²/g. El factor de conversión molar del hierro metálico basado en el ácido nítrico usado es 0,96.

15

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 $83 \text{ m}^2/\text{g}$. El factor de conversión molar del hierro metálico basado en el ácido nítrico usado es 1,22.

5 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 residuo. La hematita obtenida de esta forma tiene un área superficial BET determinada de acuerdo con la norma DIN 66131 de $166 \text{ m}^2/\text{g}$. El factor de conversión molar del hierro metálico basado en el ácido nítrico usado es 0,86.

Ejemplo 7 (pigmento de óxido de hierro)

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 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ (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 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.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de hematita finamente dividida que tiene un tamaño de partícula menor o
5 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,
- 10 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,
- 15 d) opcionalmente aislar la hematita finamente dividida de la suspensión acuosa que se ha separado.

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
20 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.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la mezcla de reacción de la etapa b) alcanza
25 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 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
10 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
20 105 hasta 160 °C incluso sin suministro de calor externo,

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
30 hexagonal.

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
5 20 hasta 100 nm.

9. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8, 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
10 66131).

10. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 9, 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.

15 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 lleva a cabo desde 75 hasta 95 °C.

12. Procedimiento de acuerdo con una o más de las
20 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
25 a) se usa en la forma de alambre o chapas que tienen un grosor de desde 0,1 milímetros hasta 3 mm.

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
30 de hierro de >90 %.

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.

5 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
10 120 minutos después de finalizar la adición de ácido nítrico incluso sin suministro de calor externo.

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
15 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
20 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 finalizar la adición de ácido nítrico
25 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
30 mezcla de 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 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 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 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).

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 HNO₃ usado en moles en la etapa b) es desde >1,33:1 hasta 16:1,25

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 HNO₃ usado en moles en la etapa b) es

desde >1,5 hasta 4.

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.

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.

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.

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.

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.

5 35. Procedimiento para la producción de pigmentos de óxido de hierro rojos, que comprende las etapas:

 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
10 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

15 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
20 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
25 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.

30 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 %
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
10 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
15 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,
20 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
25 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,
30 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
5 farmacéutica, preferiblemente de comprimidos, que comprende las etapas:

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
10 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
15 bobinas, arenas granuladas, ladrillos silicocalcáreos, 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
20 conocidos per se.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de hematita finamente dividida y
5 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.