

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
10. März 2016 (10.03.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/034694 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01G 49/06 (2006.01) C09C 1/24 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/070201

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. September 2015 (04.09.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14183797.1 5. September 2014 (05.09.2014) EP

(71) Anmelder: LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
[DE/DE]; Kennedyplatz 1, 50569 Köln (DE).

(72) Erfinder: CZAPLIK, Waldemar; Bahnhofstr. 46, 47829
Krefeld (DE). KETTELER, Guido; Sebastian-Schäffer-
Straße 11, 40627 Düsseldorf (DE). KISCHKEWITZ,
Jürgen; An der Deckersweide 22, 40883 Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,

KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2016/034694 A1

(54) Title: PREPARATION OF IRON (III) OXIDE PIGMENTS

(54) Bezeichnung : HERSTELLUNG VON ROTEN EISENOXID-PIGMENTEN

(57) Abstract: The present invention relates to an improved method for preparing iron oxide red pigments in a Penniman process with nitrate (also called nitrate process or direct red process).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Eisenoxid-Rot-Pigmenten nach dem Penniman-Verfahren mit Nitrat (auch Nitrat-Verfahren oder Direkt-Rot-Verfahren genannt).

Herstellung von roten Eisenoxid-Pigmenten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Eisenoxid-Rot-Pigmenten nach dem Penniman-Verfahren mit Nitrat (auch Nitrat-Verfahren oder Direkt-Rot-Verfahren genannt).

5 Eisenoxide finden in vielen technischen Bereichen Anwendung. So werden sie beispielsweise als Farbpigmente in Keramiken, Baustoffen, Kunststoffen, Farben, Lacken und Papier eingesetzt, dienen als Grundlage für verschiedene Katalysatoren oder Trägermaterialien, können Schadstoffe adsorbieren oder absorbieren. Magnetische Eisenoxide finden
10 Anwendungen in Magnetspeichermedien, Tonern, Ferrofluiden oder in medizinischen Anwendungen wie beispielsweise als Kontrastmittel für die Magnetresonanztomografie.

Eisenoxide lassen sich durch wässrige Fällungs- und Hydrolysereaktionen von Eisensalzen erhalten (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim 2006, Chapter 3.1.1. Iron Oxide Pigments, S. 61-67). Eisenoxidpigmente über den Fällungsprozess werden aus
15 Eisensalzlösungen und alkalischen Verbindungen in Gegenwart von Luft erzeugt. Durch gezielte Steuerung der Reaktion lassen sich so auch feinteilige Goethit-, Magnetit- und Maghämīt-Partikel darstellen. Die durch dieses Verfahren hergestellten Rotpigmente weisen jedoch eine vergleichsweise geringe Farbsättigung auf und finden ihren Einsatz deshalb vornehmlich in der Baustoffindustrie.

Die wässrige Herstellung von feinteiligem Hämatit, der der Modifikation $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ entspricht, ist
20 jedoch deutlich aufwändiger. Durch Verwendung eines Reifungsschritts lässt sich unter Zugabe eines feinteiligen Eisenoxids der Modifikation Maghämīt, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, oder Lepidocrocite, $\gamma\text{-FeOOH}$, als Keim auch durch eine direkte wässrige Fällung Hämatit herstellen [US 5,421,878; EP0645437; WO 2009/100767].

Eine weitere Methode zur Herstellung von Eisenoxid-Rot-Pigmenten ist der sogenannte
25 Penniman-Prozess (US 1,327,061; US 1,368,748; US 2,937,927; EP 1106577A; US 6,503,315). Dabei werden Eisenoxidpigmente dadurch hergestellt, dass Eisenmetall unter Zusatz eines Eisensalzes und eines Eisenoxidkeims gelöst und oxidiert wird. So ist in SHEN, Qing; SUN, Fengzhi; Wujiyan Gongye 1997, (6), 5 - 6 (CH), Wujiyan Gongye Bianjib, (CA 128:218378n) ein Verfahren bekannt geworden, bei dem verdünnte Salpetersäure bei erhöhter
30 Temperatur auf Eisen einwirkt. Hierbei entsteht eine Hämatit-Keimsuspension. Diese wird auf an sich bekannte Weise zu einer Suspension von Rotpigment aufgebaut, das Pigment wird aus dieser Suspension, falls gewünscht, auf an sich übliche Weise isoliert. Die durch dieses Verfahren hergestellten Rotpigmente weisen jedoch eine vergleichsweise geringe Farbsättigung auf, die ähnlich der Farbsättigung einer kommerziellen 130er-Norm sind, und
35 finden ihren Einsatz deshalb vornehmlich in der Baustoffindustrie. Die 130er-Norm entspricht dem für Eisenoxidpigment-Farbmessungen gebräuchlichem Referenzstandard Bayferrox® 130.

-2-

EP 1106577A offenbart eine Variante des Penniman-Verfahrens umfassend die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Eisen bei erhöhter Temperatur zur Erzeugung von Keimen, d.h. feinteiligen Eisenoxiden mit einer Teilchengröße kleiner als oder gleich 100 nm. Die Reaktion von Eisen mit Salpetersäure ist eine komplexe Reaktion und kann je nach Versuchsbedingungen entweder zu einer Passivierung des Eisens und damit zu einem Stillstand der Reaktion führen oder zu einem Auflösen des Eisens unter Bildung von gelöstem Eisennitrat. Beide Reaktionswege sind nicht erwünscht, und die Herstellung von feinteiligem Hämatit gelingt nur unter eingeschränkten Versuchsbedingungen. EP 1106577A beschreibt derartige Bedingungen zur Herstellung von feinteiligem Hämatit. Dabei wird das Eisen mit verdünnter Salpetersäure bei Temperaturen zwischen 90 und 99°C zur Reaktion gebracht. WO 2013/045608 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Eisenoxid-Rot-Pigmenten, bei dem der Reaktionsschritt der Herstellung der Keime, d.h. von feinteiligem Hämatit mit einer Teilchengröße kleiner als oder gleich 100 nm, verbessert wurde.

Das Penniman-Verfahren nach dem Stand der Technik wird in großtechnischem Maßstab bisher mit einfachen Mitteln durchgeführt. Beispielsweise wird der Pigmentaufbau, d.h. die Umsetzung von einer Hämatitkeim-Suspension mit Eisen unter Begasung mit Luft, ohne mechanische oder hydraulische Durchmischung durchgeführt. Nur die Begasung mit Luft führt hier zu einer starken Durchmischung der Reaktionsmischung. Das Penniman-Verfahren mit Salpetersäure wird in großtechnischem Maßstab (größer als 10 m³ Ansatzgröße) nach dem Stand der Technik typischerweise bei Begasungsvolumina von 7 bis 10 m³ pro Stunde und m³ Suspension durchgeführt, wodurch in der Reaktionsmischung eine starke Konvektion und eine starke Blasenbildung, vergleichbar einem starken Sieden einer Flüssigkeit, an der Oberfläche der Reaktionsmischung erzeugt wird. Die nach dem Penniman-Verfahren hergestellten Hämatitpigmente weisen üblicherweise in der für Eisenoxid-Pigmente üblichen sogenannten Lackabtestung in einem thixotropierten langöligen Alkydharz (in Anlehnung an DIN EN ISO 11664-4:2011-07 und DIN EN ISO 787-25:2007) einen a*-Wert im Purton von >25 CIELAB-Einheiten auf.

Diese an sich effizienten Verfahren, die eine direkte Herstellung von hochwertigen roten Eisenoxiden mit einer großen Variation der Farbwerte ermöglichen, weisen jedoch folgende Nachteile auf:

1. Emission von Stickoxiden. Stickoxide können giftig sein (z.B. die nitrosen Gase NO, NO₂ und N₂O₄, auch generell als „NO_x“ bezeichnet), erzeugen Smog, zerstören unter UV-Bestrahlung die Ozonschicht der Atmosphäre und sind Treibhausgase. Gerade Distickstoffmonoxid ist ein ca. um den Faktor 300 stärkeres Treibhausgas als Kohlendioxid. Distickstoffmonoxid wird außerdem mittlerweile als stärkster Ozonkiller betrachtet. Bei dem Penniman-Verfahren mit Salpetersäure entstehen sowohl die nitrosen Gase NO und NO₂ als auch Distickstoffmonoxid in nennenswerten Mengen.

-3-

2. Bei dem Penniman-Verfahren mit Salpetersäure werden stickstoffhaltige Abwässer erzeugt, die in nennenswerten Mengen Nitrate, Nitrite und Ammoniumverbindungen enthalten.

5 3. Das Penniman-Verfahren mit Salpetersäure ist sehr energieaufwändig, weil große Volumina wässriger Lösungen auf Temperaturen von 60°C bis 120°C durch externe Energiezufuhr erhitzt werden müssen. Zusätzlich wird durch den Eintrag von sauerstoffhaltigen Gasen als Oxidationsmittel in die Reaktionsmischung Energie aus dem Reaktionsgemisch ausgetragen (Dampf-Strippung), die wieder als Wärme zugeführt werden muss.

10 Stickoxide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Stickstoff-Sauerstoffverbindungen. Zu dieser Gruppe gehören die Nitrosen Gase der allgemeinen Formel NO_x , wobei der Stickstoff unterschiedliche Oxidationszahlen zwischen +1 und +5 aufweisen kann. Beispiele hierfür sind NO (Stickstoffmonoxid, Oxidationszahl +2), NO_2 (Stickstoffdioxid, Oxidationszahl +4), N_2O_5 (Oxidationszahl +5. NO_2 steht mit dessen Dimer N_2O_4 (beide Oxidationszahl +IV) in einem
15 temperatur- und druckabhängigem Gleichgewicht. Im Folgenden soll unter NO_2 sowohl NO_2 selbst als auch dessen Dimer N_2O_4 verstanden werden. N_2O (Distickstoffmonoxid, Lachgas, Oxidationszahl +1) gehört auch zu der Gruppe der Stickoxide, wird aber nicht zu den nitrosen Gasen gezählt.

20 Daher bestand die Aufgabe, ein effizientes und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung von Eisenoxid-Rot-Pigmenten bereitzustellen, das vorgenannte Nachteile vermeidet, wobei zum einen die Herstellung von Eisenoxid-Rot-Pigmenten mit einem breiten Farbspektrum in hoher Ausbeute erfolgt und wobei zum anderen der Anteil von an die Umwelt abgegebenen Stickoxiden und von an die Umwelt abgegebene Energie minimiert, und damit weniger Energie für die Herstellung der Eisenoxid-Rot-Pigmente erforderlich ist.

25 Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Eisenoxid-Rot-Pigmenten gefunden, das diese Aufgabe löst, sowie eine Vorrichtung bereitgestellt, in dem dieses Verfahren auch im industriellen Maßstab durchgeführt werden kann, umfassend zumindest die Umsetzung von

- zumindest Eisen mit
- einer wässrigen Hämatit-Keimsuspension, enthaltend Hämatit-Keime, die eine
30 Teilchengröße von 100 nm oder weniger und eine spezifische BET-Oberfläche von 40 m^2/g bis 150 m^2/g (gemessen nach DIN 66131) aufweisen, und
- einer Eisen(II)nitratlösung

in Gegenwart von zumindest einem sauerstoffhaltigen Gas bei Temperaturen von 70 bis 99°C, wobei eine Hämatit-Pigmentsuspension erzeugt wird.

-4-

In einer Ausführungsform wird die Umsetzung so lange durchgeführt, bis das Hämatit-Pigment den gewünschten Farbton aufweist. Der gewünschte Farbton wird bei Eisenoxid-Rotpigmenten üblicherweise in einer Lackabtestung mit einem thixotropierten langölgigen Alkydharz (in Anlehnung an DIN EN ISO 11664-4:2011-07 und DIN EN ISO 787-25:2007) durchgeführt. Zur
5 Prüfung der Farbwerte von anorganischen Buntpigmenten wird das Pigment in einer Bindemittelpaste auf Basis eines nichttrocknenden langölgigen Alkydharz (L64) dispergiert. Die pigmentierte Paste wird in einen Pastenteller eingestrichen und anschließend im Vergleich zum Bezugspigment farbmäßig ausgewertet. Dabei werden die Farbmaßzahlen und Farbabstände im angenähert gleichförmigen CIELAB-Farbenraum in Purton und Aufhellung ermittelt. Für den
10 Farbton des Pigments stellen die a^* - und b^* -Werte in der Lackabtestung die am besten geeigneten Parameter dar.

In einer weiteren Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die Abtrennung des Hämatit-Pigments von der Hämatit-Pigmentsuspension nach üblichen Methoden.

Die Umsetzung von Eisen, Hämatit-Keimsuspension und Eisen(II)nitratlösung in Gegenwart von zumindest einem sauerstoffhaltigen Gas bei Temperaturen von 70 bis 99°C wird auch
15 Pigmentaufbau genannt.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Eisenoxid-Rot-Pigmenten umfassend zumindest die Umsetzung von Eisen, Hämatit-Keimsuspension, enthaltend Hämatit-Keime, die eine Teilchengröße von 100 nm oder weniger und eine spezifische BET-
20 Oberfläche von 40 m²/g bis 150 m²/g (gemessen nach DIN 66131) aufweisen, und Eisen(II)nitratlösung in Gegenwart von zumindest einem sauerstoffhaltigen Gas bei Temperaturen von 70 bis 99°C, dadurch gekennzeichnet, dass

- die Hämatit-Keimsuspension zu zumindest Eisen zugegeben wird, und
- vor der Zugabe, nach der Zugabe oder gleichzeitig zur Zugabe der Hämatit-
25 Keimsuspension die Eisen(II)nitratlösung derart zu der Mischung aus zumindest Hämatit-Keimsuspension und Eisen zugegeben wird, dass die Konzentration an Eisen(II)nitrat von 0,1 bis 25 g / l flüssige Phase, bevorzugt von 1 bis 20 g / l flüssige Phase, berechnet auf wasserfreies Fe(NO₃)₂, beträgt,

wobei eine Suspension des Hämatit-Pigments erzeugt wird.

30 In einer Ausführungsform wird die Umsetzung so lange durchgeführt, bis das Hämatit-Pigment den gewünschten Farbton aufweist.

In einer weiteren Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die Abtrennung des Hämatit-Pigments von der Hämatit-Pigmentsuspension nach üblichen Methoden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Eisenoxid-Rot-Pigmente weisen die Modifikation Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) auf und werden daher auch im Zusammenhang mit dieser Erfindung Hämatit-Pigmente genannt.

Der Pigmentaufbau gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einer Ausführungsform in einem Reaktor gemäß Figur 1 durchgeführt.

Die Erfindung umfasst weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Vorrichtungen. Diese werden nachstehend anhand der Figur 1 näher erläutert.

In Figur 1 ist die Darstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung wiedergegeben.

In Figur 1 bedeuten:

	A	sauerstoffhaltiges Gas
	Fe	Eisen
	AQ- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	Eisen(II)nitrat-Lösung
15	S- Fe_2O_3	Hämatit-Keimsuspension
	PAQ- Fe_2O_3	Hämatit-Pigmentsuspension
	H_2O	Wasser
	NOX	stickoxidhaltiger Stoffstrom (Abgas aus der Herstellung der Hämatit-Pigmentsuspension)
20	1	Reaktor zur Herstellung von Hämatit-Pigmentsuspension
	11	Reaktionsbehälter
	12	Vorlage für Eisen
	13	Begasungseinheit
	111	Einlass für Eisen(II)nitrat-Lösung, Hämatit-Keimsuspension
25	112	Auslass für NOX
	113	Auslass für Hämatit-Pigmentsuspension
	114	Auslass für flüssige Phase
	115	Einlass für flüssige Phase
	2	Röhreinrichtung
30	21	Antrieb

-6-

22	Verbindung zwischen Antrieb und Rührorgan
23	Rührorgan
31	Pumpe

5 Reaktor **1** umfasst typischerweise einen oder mehrere Reaktionsbehälter aus Werkstoffen, die gegen die Einsatzstoffe beständig sind. Einfach Reaktionsbehälter können z.B. gemauerte oder geflieste in die Erde eingelassene Behälter sein. Die Reaktoren umfassen beispielsweise auch Behälter aus Glas, salpetersäurebeständigem Kunststoffen, wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE), Stahl, z.B. emaillierter Stahl, kunststoff- oder lackbeschichteter Stahl, Edelstahl mit
 10 der Werkstoffnummer 1.44.01. Die Reaktionsbehälter können offen oder geschlossen sein. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung sind die Reaktionsbehälter geschlossen. Die Reaktionsbehälter sind typischerweise für Temperaturen zwischen 0 und 150°C und für Drucke von 0,05 MPa (0,05 Megapascal entsprechen 0,5 bar) bis 1,5 MPa (1,5 Megapascal entsprechen 15 bar) ausgelegt.

15 Eine bevorzugte Ausführungsform eines Reaktors **1** ist in Figur 1 wiedergegeben. Reaktor **1** weist zumindest Reaktionsbehälter **11**, Vorlage **12** für Eisen, Begasungseinheit **13** für das zumindest eine sauerstoffhaltige Gas **A**, Einlass **111** für zumindest Eisen(II)nitrat-Lösung und Hämatit-Keimsuspension, Auslass **112** für einen stickoxidhaltigen Stoffstrom **NOX**, Auslass **113** für die Hämatit-Pigmentsuspension, Auslass für flüssige Phase **114**, Einlass für flüssige Phase
 20 **115**, eine Rührereinrichtung **2** umfassend einen Antrieb **21**, eine Verbindung zwischen Antrieb und Rührorgan **22**, ein Rührorgan **23**, und eine Pumpe **31** auf. Auslass **114**, Einlass **115** und Pumpe **31** sind so über eine Leitung miteinander verbunden, dass die flüssige Phase darüber im Kreislauf aus dem Reaktionsbehälter **11** heraus und wieder in den Reaktionsbehälter **11** hinein gefördert werden kann.

25 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform eines Reaktors **1** weist zumindest Reaktionsbehälter **11**, Vorlage **12** für Eisen, Begasungseinheit **13** für das zumindest eine sauerstoffhaltige Gas **A**, Einlass **111** für zumindest Eisen(II)nitrat-Lösung und Hämatit-Keimsuspension, Auslass **112** für einen stickoxidhaltigen Stoffstrom **NOX**, Auslass **113** für die Hämatit-Pigmentsuspension, eine Rührereinrichtung **2** umfassend einen Antrieb **21**, eine Verbindung zwischen Antrieb und Rührorgan **22** und ein Rührorgan **23** auf.
 30

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform eines Reaktors **1** weist zumindest Reaktionsbehälter **11**, Vorlage **12** für Eisen, Begasungseinheit **13** für das zumindest eine sauerstoffhaltige Gas **A**, Einlass **111** für zumindest Eisen(II)nitrat-Lösung und Hämatit-Keimsuspension, Auslass **112** für einen stickoxidhaltigen Stoffstrom **NOX**, Auslass **113** für die Hämatit-Pigmentsuspension,
 35 Auslass für flüssige Phase **114**, Einlass für flüssige Phase **115** und eine Pumpe **31** auf.

-7-

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Folgenden detaillierter beschrieben. Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten wässrigen Hämatit-Keimsuspensionen und die darin enthaltenen Hämatit-Keime sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierzu wird auf die Beschreibung des Standes der Technik verwiesen. Die in der wasserhaltigen Hämatit-Keimsuspensionen enthaltenen Hämatit-Keime umfassen solche mit einer Teilchengröße von 100 nm oder weniger und einer spezifische BET-Oberfläche von $40 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $150 \text{ m}^2/\text{g}$, (gemessen nach DIN 66131). Das Kriterium der Teilchengröße dann als erfüllt, wenn zumindest 90% der Hämatit-Keime eine Teilchengröße von 100 nm oder weniger, besonders bevorzugt von 30 nm bis 90 nm, aufweisen. Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten wässrigen Hämatit-Keimsuspension umfassen typischerweise Hämatit-Keime mit einer runden, ovalen oder hexagonalen Teilchenform. Der feinteilige Hämatit weist typischerweise eine hohe Reinheit auf. Als Fremdmetalle sind in dem für die Herstellung der Hämatit-Keimsuspension eingesetzten Eisenschrott in der Regel Mangan, Chrom, Aluminium, Kupfer, Nickel, Kobalt, und/oder Titan in unterschiedlichsten Konzentrationen enthalten, die bei der Umsetzung mit Salpetersäure auch zu Oxiden oder Oxyhydroxiden gefällt und in den feinteiligen Hämatit eingebaut werden können. Typischerweise weisen die in der wasserhaltigen Hämatit-Keimsuspension enthaltenen Hämatit-Keime einen Mangengehalt von 0,1 bis 0,7 Gew.%, bevorzugt 0,4 bis 0,6 Gew.%, auf. Mit Keimen dieser Qualität lassen sich farbstarke rote Eisenoxidpigmente herstellen.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Eisen(II)nitratlösungen sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierzu wird auf die Beschreibung des Standes der Technik verwiesen. Typischerweise weisen diese Eisen(II)nitratlösungen Konzentrationen von 50 bis 150 g/l $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ (Angabe $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ bezogen auf wasserfreie Substanz) auf. Neben $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ können die Eisen(II)nitrat-Lösungen auch Mengen von 0 bis 50 g/l $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ enthalten. Vorteilhaft sind jedoch möglichst niedrige Mengen an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Als Eisen wird das erfindungsgemäße Verfahren gewöhnlich Eisen in Form von Draht, Blechen, Nägeln, Granalien oder groben Spänen eingesetzt. Dabei sind die einzelnen Teile von beliebiger Form und weisen üblicherweise eine Dicke (z.B. gemessen als Durchmesser eines Drahtes oder als Dicke eines Bleches) von ca. 0,1 Millimetern bis zu ca. 10 mm Millimetern auf. Die Größe von Drahtbündeln oder von Blechen, die in das Verfahren eingesetzt werden, bemisst sich üblicherweise nach praktikablen Gesichtspunkten. So muss der Reaktor mit diesem Einsatzmaterial ohne Schwierigkeiten befüllt werden können, was in der Regel durch ein Mannloch erfolgt. Solches Eisen wird unter anderem als Schrott, oder als Nebenprodukt in der Metallverarbeitungs-Industrie, beispielsweise Stanzbleche, erzeugt.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Eisen weist in der Regel einen Eisengehalt von >90 Gew% auf. Als Verunreinigungen treten in diesem Eisen üblicherweise Fremdmetalle wie z.B. Mangan, Chrom, Silizium, Nickel, Kupfer, und andere Elemente auf. Es kann jedoch auch ohne Nachteile Eisen mit einem höheren Reinheitsgrad eingesetzt werden. Typischerweise wird Eisen in einer Menge zwischen 20 und 150 g/l bezogen auf das Volumen

der Reaktionsmischung zu Beginn der erfindungsgemäßen Umsetzung eingesetzt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Eisen, bevorzugt in Form von Stanzblechen oder Drähten, auf der Eisenvorlage über deren Fläche mit einer bevorzugten Schüttdichte von kleiner 2000 kg/m^3 , besonders bevorzugt kleiner 1000 kg/m^3 verteilt. Die Schüttdichte kann
5 beispielsweise durch Biegen von Blechen zumindest einer Eisenqualität und/oder durch gezieltes Legen des Eisens realisiert werden. Dies führt dazu, dass typischerweise mehr als 90 Volumenprozent des unter der Eisenvorlage eingeblasenen sauerstoffhaltigen Gases die Eisenvorlage passiert, ohne dass sich das sauerstoffhaltige Gas unter der Eisenvorlage aufstaut.

Die Eisenvorlage, beispielsweise Vorlage **12**, ermöglicht einen Austausch von Suspension und Gas durch in der Eisenvorlage vorhandene Öffnungen. Typische Ausführungsformen für die Eisenvorlage können Siebböden, Lochböden oder Gitter darstellen. In einer Ausführungsform beträgt das Verhältnis zwischen der kumulierten Fläche an Öffnungen und der gesamten Vorlagefläche von 0,1 bis 0,9, bevorzugt von 0,1 bis 0,3. Die für den Suspensionsaustausch
10 erforderlichen Löcher oder Öffnungen werden typischerweise so gewählt, dass Durchfallen des Eisens durch die Eisenvorlage weitestgehend vermieden wird. Die Eisenvorlage, beispielsweise Vorlage **12**, kann vom Durchmesser dem Reaktorinnendurchmesser, beispielsweise dem Innendurchmesser des Reaktionsbehälters **11**, entsprechen, oder auch kleiner ausgelegt werden. Im letzteren Fall wird bevorzugt seitlich an der
15 Eisenvorlageeinrichtung eine Wandung angebracht, die ein Herabfallen von Eisen vermeidet. Diese Wandung kann Suspensions-durchlässig, beispielsweise ausgeführt als Gitter, oder Suspensions-undurchlässig sein und beispielsweise die Form einer Röhre oder eines oben offenen Quader entsprechen.

Im erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Umsetzung von zumindest Eisen, Hämatit-Keimsuspension und Eisen(II)nitratlösung in Gegenwart von zumindest einem sauerstoffhaltigen Gas bei Temperaturen von 70 bis 99°C .
25

Das zumindest eine sauerstoffhaltige Gas ist bevorzugt ausgewählt aus Luft, Sauerstoff, über Umgebungstemperatur erwärmte Luft oder mit Wasserdampf angereicherte Luft.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Eisen vorgelegt und dann die Hämatit-Keimsuspension zu dem Eisen zugegeben. In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Mischung aus Eisen und Wasser vorgelegt und dann die Hämatit-Keimsuspension zu der Mischung aus Eisen und Wasser zugegeben. In einer weiteren Ausführungsform kann dabei die Temperatur der jeweils daraus resultierenden Mischung von 10 bis 99°C betragen.
30

In weiteren Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach der Zugabe oder gleichzeitig zur Zugabe der Hämatit-Keimsuspension Eisen(II)nitratlösung derart zu der Mischung aus zumindest Eisen und Hämatit-Keimsuspension zugegeben, dass die Konzentration an Eisen(II)nitrat von 0,1 bis 25 g/l flüssige Phase, bevorzugt von 1 bis 20 g/l
35

flüssige Phase, berechnet auf wasserfreies $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, beträgt. In einer weiteren Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vor der Zugabe der Hämatit-Keimsuspension Eisen(II)nitratlösung derart zu zumindest Eisen zugegeben, dass die Konzentration an Eisen(II)nitrat von 0,1 bis 25 g / l flüssige Phase, bevorzugt von 1 bis 20 g / l flüssige Phase, berechnet auf wasserfreies $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt dabei die Temperatur der Reaktionsmischung während der Zugabe der Eisen(II)nitratlösung von 70 bis 99°C. Der Gehalt an Eisen(II)nitrat wird typischerweise indirekt über die Messung des Eisen(II)-Gehaltes einer Probe der flüssigen Phase über eine potentiometrischen Titration, einer mit Salzsäure angesäuerten Probe der flüssigen Phase mit Cer(III)sulfat bestimmt. Die maximale Konzentration an Eisen(II)nitrat bezogen auf die flüssige Phase wird durch die Geschwindigkeit der Zugabe der Eisen(II)nitratlösung zu der Mischung aus zumindest Eisen und Hämatit-Keimsuspension bestimmt. Während des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Eisen(II)nitrat durch die Reaktion mit dem Eisen verbraucht. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren derart durchgeführt, dass von 70 bis 100%, weiter bevorzugt von 80 bis 100%, der gesamten Reaktionszeit die Konzentration an Eisen(II)nitrat von 0,1 bis 25 g / l flüssige Phase, bevorzugt von 1 bis 20 g / l flüssige Phase, berechnet auf wasserfreies $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, beträgt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren derart durchgeführt, dass von 70 bis 100%, weiter bevorzugt von 80 bis 100%, des Bereiches der Reaktionszeit von 0 bis 50 Stunden die Konzentration an Eisen(II)nitrat von 0,1 bis 25 g / l flüssige Phase, bevorzugt von 1 bis 20 g / l flüssige Phase, berechnet auf wasserfreies $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, beträgt. Als Beginn der Reaktionszeit wird erfindungsgemäß der Beginn der Zugabe der Eisen(II)nitratlösung und als Ende der Reaktionszeit die Beendigung der Begasung mit dem zumindest einen sauerstoffhaltigen Gas definiert. Der Beginn der Zugabe der Eisen(II)nitratlösung wird erfindungsgemäß definiert als der Zeitpunkt, an dem bereits 1 Gew.% der gesamten Menge an Eisen(II)nitrat zu der Mischung aus zumindest Eisen und Hämatit-Keimsuspension zugegeben wurde. Die Beendigung der Begasung mit dem zumindest einen sauerstoffhaltigen Gas wird erfindungsgemäß definiert als der Zeitpunkt, an dem die Begasung mit dem zumindest einen sauerstoffhaltigen Gas unterhalb von 0,1 m³ Gasvolumen / m³ Ansatzvolumen / Stunde beträgt.

Während des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf den in der flüssigen Phase enthaltenen Hämatit-Keim das Pigment aufgebaut, wodurch eine Hämatit-Pigmentsuspension erzeugt wird, dessen Farbwerte, bevorzugt dessen a*- und b*-Werte in der Lackabtestung, sich während der Reaktion durch die beim Pigmentaufbau sich ändernden Teilchengröße und/oder -morphologie ändern. Durch Messen der Farbwerte des in der Hämatit-Pigmentsuspension enthaltenen Hämatit-Pigments wird der Zeitpunkt bestimmt, zu dem das erfindungsgemäße Verfahren abgebrochen wird. Das erfindungsgemäße Verfahren wird abgebrochen, wenn das Hämatit-Pigment in der Lackabtestung den gewünschten Farbton, bevorzugt die gewünschten a*- und b*-Werte im Purton oder in der Aufhellung, aufweist. Dies erfolgt durch Beendigung der Begasung, gegebenenfalls durch gleichzeitiges Abkühlen der Reaktionsmischung auf eine

-10-

Temperatur von unter 70°C. Typische Reaktionszeiten für die erfindungsgemäße Umsetzung liegen bei 10 bis 150 Stunden, abhängig vom gewünschten Farbton.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt nach der erfindungsgemäßen Umsetzung die Abtrennung des Hämatit-Pigments von der Hämatit-Suspension nach üblichen Methoden, bevorzugt durch Filtration und/oder Sedimentation und/oder Zentrifugation. Ebenfalls
10 bevorzugt erfolgt Waschen nach der Abtrennung erhaltenen Filterkuchens und nachfolgende Trocknung des Filterkuchens. Ebenfalls bevorzugt werden vor der Abtrennung des Hämatit-Pigments von der Hämatit-Pigmentsuspension ein oder mehrere Siebungsschritte, besonders bevorzugt mit unterschiedlichen Maschenweiten und mit absteigenden Maschenweiten,
15 durchgeführt. Dies hat den Vorteil, dass dadurch Fremdkörper, beispielsweise Metallstücke, von der Hämatit-Pigmentsuspension abgetrennt werden, die sonst das Hämatit-Pigment verunreinigen würden.

Für die Abtrennung des Hämatit-Pigments von der Hämatit-Pigmentsuspension können alle
15 dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden, z.B. Sedimentation mit anschließender Abtrennung der wässrigen Phase oder Filtration über Filterpressen, beispielsweise über Membranfilterpressen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zumindest ein
20 Sulfatsalz, beispielsweise Eisen(II)sulfat und/oder ein Alkali- oder Erdalkalisulfat, bevorzugt Eisen(II)sulfat und/oder Natriumsulfat, zur Hämatit-Pigmentsuspension während oder vor der Siebung und/oder während oder vor der Abtrennung gegeben werden. Dies hat den Vorteil, dass die Sedimentation des Hämatit-Pigments aus der Hämatit-Pigmentsuspension beschleunigt wird. Dies erleichtert die nachfolgende Abtrennung des Hämatit-Pigments.

Gegebenenfalls erfolgt anschließend zumindest eine Wäsche des so abgetrennten Sedimentes
25 oder Filterkuchens. Gegebenenfalls erfolgt nach der Abtrennung und/oder der Wäsche eine Trocknung des so abgetrennten Hämatit-Pigments-, beispielsweise mit Filtertrocknern, Bandtrocknern, Knetttrocknern, Spinflash-Trocknern, Trockenschränken oder Sprühtrocknern. Bevorzugt erfolgt die Trocknung mit Bandtrocknern, Teller-trocknern, Knetttrocknern und/oder Sprühtrocknern.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren
30 gegenüber dem Verfahren nach dem Stand der Technik, bei dem die Eisen(II)nitratlösung am Anfang des Pigmentaufbaus auf einmal zugegeben wird, deutlich mehr Hämatit-Pigment pro eingesetztem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ erzeugt wird. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren stammt im Vergleich zum Verfahren nach dem Stand der Technik ein größerer Anteil des im Hämatit-Pigment enthaltenen Fe^{3+} aus dem Eisen und ein kleinerer Anteil des im Hämatit-Pigment
35 enthaltenen Fe^{3+} aus dem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$. Bei dem Verfahren gemäß dem Stand der Technik, bei dem die Eisen(II)nitratlösung auf einmal der Mischung aus Hämatit-Keimsuspension, Eisen und Wasser zugegeben wird und die Begasungsmenge beispielsweise $10 \text{ m}^3 \text{ Luft} / \text{m}^3$

-11-

Ansatzvolumen / Stunde beträgt, werden üblicherweise 1,7 kg Fe₂O₃ pro kg Fe(NO₃)₂ oder weniger erzeugt. Wird jedoch die Begasungsmenge beispielsweise auf 2 m³ Luft / m³ Ansatzvolumen / Stunde reduziert, werden nur 0,6 kg Fe₂O₃ pro kg Fe(NO₃)₂ oder weniger gebildet. Erfolgt der Pigmentaufbau erfindungsgemäß unter mechanischer und/oder hydraulischer Durchmischung und einer Begasungsmenge von ebenfalls 2 m³ Luft / m³ Ansatzvolumen/Stunde und wird die Eisen(II)nitratlösung am Anfang des Pigmentaufbaus auf einmal zugegeben, werden, jedoch 1,2 kg Fe₂O₃ pro kg Fe(NO₃)₂ oder mehr, bevorzugt von 1,2 bis 2,2 kg Fe₂O₃ pro kg Fe(NO₃)₂ erzeugt.

In einer weiteren Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die Umsetzung von Eisen, Hämatit-Keimsuspension, enthaltend Hämatit-Keime, die eine Teilchengröße von 100 nm oder weniger und eine spezifische BET-Oberfläche von 40 m²/g bis 150 m²/g (gemessen nach DIN 66131) aufweisen, und Eisen(II)nitratlösung in Gegenwart von zumindest einem sauerstoffhaltigen Gas bei Temperaturen von 70 bis 99°C, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung unter Durchmischung der flüssigen Phase mittels mechanischer und/oder hydraulischer Durchmischung und die Begasung mit zumindest einem sauerstoffhaltigen Gas mit einer Begasungsvolumen von 6 m³ Gasvolumen / m³ Ansatzvolumen / Stunde oder weniger, bevorzugt von 0,2 bis 6 m³ Gasvolumen / m³ Ansatzvolumen / Stunde, besonders bevorzugt von 0,2 bis 5 m³ Gasvolumen / m³ Ansatzvolumen / Stunde, ganz besonders bevorzugt von 0,2 bis 3 m³ Gasvolumen / m³ Ansatzvolumen / Stunde, erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Folgenden detaillierter beschrieben. Unter mechanischer und/oder hydraulischer Durchmischung wird die Durchmischung der flüssigen Phase mittels geeigneten Vorrichtungen verstanden. Erfindungsgemäß enthält die flüssige Phase auch darin suspendierten Feststoffe wie die Hämatit-Keime oder das Hämatit-Pigment sowie weitere Feststoffe wie z.B. Eisenpartikel. Bei der mechanischen Durchmischung umfassen die geeigneten Vorrichtungen Rührereinrichtungen, beispielsweise Axialrührer, Radialrührer und Tangentialrührer. Rührereinrichtungen, wie Rührereinrichtung **2** in Figur 1, weisen zumindest ein Rührorgan, wie Rührorgan **23** in Figur 1, beispielsweise Propeller, Wendel oder Blätter, auf, die eine Strömung der flüssigen Phase erzeugen. Rührereinrichtungen weisen außerdem typischerweise einen Antrieb, wie Antrieb **21** in Figur 1, z.B. einen Motor, und eine Verbindung zwischen Rührorgan und Antrieb **22**, z.B. eine Welle oder eine magnetische Kopplung auf. Je nach Rührertyp werden Strömungen in radialer Richtung, d.h. rechtwinklig zur Rührachse, oder in axialer Richtung, d.h. parallel zur Rührachse, oder Mischungen davon erzeugt. Beispielsweise erzeugen Blattrührer bevorzugt radiale Strömungen, Schrägblattrührer und Propellerrührer axiale Strömungen. Axiale Strömungen können nach oben oder nach unten gerichtet sein. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird eine mechanischer Durchmischung der flüssigen Phase bevorzugt, die axial von unten nach oben auf das Eisen gerichtet ist. Dadurch wird gewährleistet, dass auch die flüssige Phase, die sich in den Hohlräumen der Eisenteile befindet, mit der flüssigen Phase, die sich außerhalb der Hohlräume der Eisenteile befindet, durchmischt wird. Bevorzugt befindet sich das zumindest eine Rührorgan unterhalb

-12-

und/oder oberhalb des Eisens. Ebenfalls bevorzugt sind als Rührer Axialrührer, besonders bevorzugt Schrägblattrührer oder Propellerrührer.

In einer Ausführungsform sind bei radial wirkenden Rührorganen zusätzlich Strömungsstörer an der Innenseite der Wand des Reaktionsbehälters **1** vorhanden. Dadurch wird Mitrotieren der flüssigen Phase und die dadurch auftretende Bildung von Tromben vermieden.

Der Grad der mechanischen Durchmischung wird über die äußere Umfangsgeschwindigkeit des Rührorgans, beispielsweise des Rührorgans **23**, definiert. Bevorzugte Umfangsgeschwindigkeiten betragen 0,5 - 15 m/s, gemessen an dem Umfang des Kreises, der durch den Durchmesser des Rührorgans gebildet wird. Der Leistungseintrag in die flüssige Phase, der anhand der Leistungsaufnahme des Rührers abgeleitet werden kann, beträgt erfindungsgemäß 0,1 bis 5 kW pro m³-Ansatzvolumen, bevorzugt 0,4 bis 3 kW pro m³-Ansatzvolumen. Das Verhältnis von Rührorgandurchmesser zu Reaktorinnendurchmesser beträgt bevorzugt 0,1 bis 0,9. Der Leistungseintrag in die flüssige Phase errechnet sich aus der Leistungsaufnahme des Rührers multipliziert mit dem Wirkungsgrad des Rührers in Prozent. Typische Wirkungsgrade von Rührern, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, liegen zwischen 70 und 90%.

Im Rahmen der Erfindung werden Umfangsgeschwindigkeiten von 1 bis 15 m/s und ein Leistungseintrag von mindestens 0,4 kW/m³ Ansatzvolumen besonders bevorzugt.

Eine hydraulische Durchmischung erfolgt mit Hilfe einer Pumpe, beispielsweise Pumpe **31**, die die flüssige Phase aus dem Reaktor an einem Auslass, beispielsweise Auslass **114**, entnimmt und dem Reaktor wieder an anderer Stelle an einem Einlass, beispielsweise Einlass **115**, zuführt. An dem Ein- und Auslass sowie in dem gesamten Reaktionsgemisch werden hierbei Strömungen erzeugt. Im Rahmen der Erfindung werden Umpumpmengen von 0,1 bis 20 Ansatzvolumina/Stunde bevorzugt. Beispielsweise beträgt die Umpumpmenge bei 30 m³ Ansatzvolumen und einem Wert von 5 Ansatzvolumina / Stunde 150 m³ /Stunde. In einer weiteren Ausführungsform werden Umpumpmengen bevorzugt, die eine Strömungsgeschwindigkeit am Einlass, beispielsweise Einlass **115**, von mindestens 0,05 m/s, bevorzugt von mindestens 0,06 bis 15 m /s, erzeugen. Hierbei wird die Strömungsgeschwindigkeiten am Eingang direkt am Übergang der Leitung, aus der die umgepumpten flüssige Phase in die Reaktionsmischung im Reaktorinnenraum strömt, gemessen. In einer weiteren Ausführungsform ist die Strömung aus dem Einlass, beispielsweise Einlass **115**, auf die Eisenvorlage, beispielsweise Eisenvorlage **12**, gerichtet, bevorzugt von unterhalb der Eisenvorlage auf die Eisenvorlage gerichtet mit einem Abstand von weniger als 2 m, bevorzugt weniger als 1 m. In einer weiteren Ausführungsform ist der Einlass, beispielsweise Einlass **115**, als Rohrleitung oder als Zweistoffstrahler oder als Düse ausgeführt.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass der Rahmen der Erfindung alle beliebigen und möglichen Kombinationen der oben stehenden und im Folgenden aufgeführten, allgemeinen Bereichen oder in Vorzugsbereichen genannten Komponenten, Wertebereiche bzw. Verfahrensparameter umfasst.

Gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Umsetzung von zumindest Eisen, Hämatit-Keimsuspension und Eisen(II)nitratlösung derart, dass zumindest die während der Umsetzung vorhandene flüssige Phase mittels mechanischer und/oder hydraulischer Durchmischung durchmischt wird. Da sich in der flüssigen Phase suspendierter Hämatit befindet, erfolgt die mechanische und/oder hydraulische Durchmischung bevorzugt derart, dass der in der flüssigen Phase suspendierte Hämatit in der flüssigen Phase gleichmäßig verteilt bleibt und sich nicht im unteren Teil der flüssigen Phase anreichert.

Gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Umsetzung von zumindest Eisen, Hämatit-Keimsuspension und Eisen(II)nitratlösung derart, dass sie unter einer Begasung mit zumindest einem sauerstoffhaltigen Gas mit einer Begasungsvolumen von $6 \text{ m}^3 \text{ Gasvolumen} / \text{m}^3 \text{ Ansatzvolumen} / \text{Stunde}$ oder weniger, bevorzugt von $0,2 \text{ bis } 6 \text{ m}^3 \text{ Gasvolumen} / \text{m}^3 \text{ Ansatzvolumen} / \text{Stunde}$, besonders bevorzugt von $0,2 \text{ bis } 5 \text{ m}^3 \text{ Gasvolumen} / \text{m}^3 \text{ Ansatzvolumen} / \text{Stunde}$, ganz besonders bevorzugt von $0,2 \text{ bis } 3 \text{ m}^3 \text{ Gasvolumen} / \text{m}^3 \text{ Ansatzvolumen} / \text{Stunde}$ erfolgt. Die Reaktionsmischung umfasst erfindungsgemäß alle Einsatzstoffe und die daraus entstehenden festen, flüssigen und gasförmigen Produkte. Während der Umsetzung entsteht auch ein stickoxidhaltiger Stoffstrom **NOX**. In einer bevorzugten Ausführungsform wird der stickoxidhaltiger Stoffstrom **NOX** aus dem Reaktor herausgeleitet, beispielsweise über den Auslass **112** von Reaktor **1**. Das Ansatzvolumen wird erfindungsgemäß als das Gesamtvolumen der flüssigen und festen Bestandteile der Reaktionsmischung definiert, das sich zu einem jeweiligen Zeitpunkt der Umsetzung in dem Reaktionsbehälter, beispielsweise in Reaktor **1**, befindet. Das Ansatzvolumen kann beispielsweise zu jedem Zeitpunkt der Umsetzung über eine Füllstandsanzeige des Reaktors, in dem die Umsetzung durchgeführt wird, ermittelt werden.

Die Begasung mit zumindest einem sauerstoffhaltigen Gas erfolgt bevorzugt derart, dass das zumindest eine sauerstoffhaltige Gas unterhalb der Eisenvorlage, beispielsweise Vorlage **12**, in flüssige Phase der Reaktionsmischung eingebracht wird. Bevorzugt wird für die Einleitung des Gases eine Begasungseinheit, beispielsweise Begasungseinheit **13**, wie z.B. Begasungsring, Düsen, (Zwei)-Stoffstrahlern oder einer mit Löchern versehenen Rohrleitung, die sich innerhalb der Reaktionsmischung befindet, verwendet. Hierfür muss das zumindest eine sauerstoffhaltige Gas einen ausreichenden Druck aufweisen, um gegen den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule der Reaktionsmischung wirken zu können.

-14-

Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gegenüber dem Verfahren nach dem Stand der Technik, bei dem der Pigmentaufbau bei geringen Begasungsmengen ohne mechanische und/oder hydraulische Durchmischung stattfindet, deutlich mehr Hämatit-Pigment pro eingesetztem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ erzeugt wird. Bei dem

5 erfindungsgemäßen Verfahren stammt im Vergleich zum Verfahren nach dem Stand der Technik ein größerer Anteil des im Hämatit-Pigment enthaltenen Fe^{3+} aus dem Eisen und ein kleinerer Anteil des im Hämatit-Pigment enthaltenen Fe^{3+} aus dem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$. Bei dem Verfahren gemäß dem Stand der Technik, in dem die Begasungsmengen von 6 m^3 Gasvolumen/ m^3 Ansatzvolumen / Stunde Reaktionszeit oder weniger verwendet werden, aber

10 keine mechanische und/oder hydraulische Durchmischung erfolgt, werden üblicherweise $1,0 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3$ pro $\text{kg Fe}(\text{NO}_3)_2$ oder weniger erzeugt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden jedoch $1,2 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3$ pro $\text{kg Fe}(\text{NO}_3)_2$ oder mehr, bevorzugt von $1,2$ bis $2,5 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3$ pro $\text{kg Fe}(\text{NO}_3)_2$ erzeugt. Dadurch wird das Verfahren wirtschaftlicher, da zur Herstellung weniger Eisen(II)nitratlösung benötigt wird, die im Gegensatz zum eingesetzten Eisen separat

15 hergestellt werden muss. Darüber hinaus werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die niedrigeren Begasungsvolumina im Vergleich zum Stand der Technik deutlich weniger Stickoxide in die Gasphase ausgetragen. Bei dem Verfahren nach dem Stand der Technik, bei dem eine hohe Begasungsmenge von größer als 6 m^3 Gasvolumen/ m^3 Ansatzvolumen/ Stunde Reaktionszeit an sauerstoffhaltigem Gas eingesetzt wird, aber keine mechanische

20 und/oder hydraulische Durchmischung erfolgt, werden typischerweise 80 g nitrose Gase wie NO und NO_2 (immer berechnet als NO_2) pro Kilogramm erzeugtes Pigment oder mehr sowie 40 g Distickstoffmonoxid pro Kilogramm erzeugtes Pigment oder mehr aus der Reaktionsmischung an die Umgebungsluft abgegeben. Zusätzlich dienen die in der flüssigen Phase gelösten Stickoxide selbst als Oxidationsmittel wie das zumindest eine sauerstoffhaltige

25 Gas, das Eisen zu Fe^{3+} oxidiert. Hierbei werden die Stickoxide, in denen der Stickstoff die Oxidationszahlen $+1$ bis $+5$ aufweist, entweder zu Stickstoff, d.h. zu N_2 , der die Oxidationszahl 0 aufweist, oder zu Ammoniumverbindungen reduziert, in denen der Stickstoff die Oxidationszahl -3 aufweist. Dadurch entstehen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren deutlich geringere Mengen an Stickoxiden und oder Ammoniumverbindungen, die aufwändig durch

30 Gaswäschen oder andere Gas- oder Abwasserreinigungsmethoden entfernt werden müssen. Darüber hinaus wird durch die niedrigeren Begasungsvolumina im Vergleich zum Stand der Technik deutlich weniger Energie aus der auf 70 bis 99°C erhitzten Reaktionsmischung in die Gasphase ausgetragen. Da die Menge an gebildeten Fe_2O_3 pro $\text{kg Fe}(\text{NO}_3)_2$ bei gleicher Begasungsmenge deutlich gesteigert wird, kann dementsprechend ohne Ausbeuteverluste an Hämatit-Pigment die Menge an eingesetztem Eisennitrat bei dem Pigmentaufbau im gleichen

35 Maße reduziert werden.

In einer weiteren Ausführungsform umfasst das Verfahren zur Herstellung von Eisenoxid-Rot-Pigmenten die Umsetzung von Eisen, Hämatit-Keimsuspension, enthaltend Hämatit-Keime, die eine Teilchengröße von 100 nm oder weniger und eine spezifische BET-Oberfläche von 40

40 m^2/g bis $150 \text{ m}^2/\text{g}$ (gemessen nach DIN 66131) aufweisen, und Eisen(II)nitratlösung in

-15-

Gegenwart von zumindest einem sauerstoffhaltigen Gas bei Temperaturen von 70 bis 99°C, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung

- unter Durchmischung der flüssigen Phase mittels mechanischer und/oder hydraulischer Durchmischung und
- 5
- die Begasung mit zumindest einem sauerstoffhaltigen Gas mit einer Begasungsvolumen von 6 m³ Gasvolumen / m³ Ansatzvolumen / Stunde oder weniger, bevorzugt von 0,2 bis 6 m³ Gasvolumen / m³ Ansatzvolumen / Stunde, besonders bevorzugt von 0,2 bis 5 m³ Gasvolumen / m³ Ansatzvolumen / Stunde, ganz besonders bevorzugt von 0,2 bis 3 m³ Gasvolumen / m³ Ansatzvolumen / Stunde, erfolgt, und
- 10
- die Hämatit-Keimsuspension zu zumindest Eisen zugegeben und
 - vor der Zugabe, nach der Zugabe oder gleichzeitig zur Zugabe der Hämatit-Keimsuspension die Eisen(II)nitratlösung derart zu der Mischung aus zumindest Hämatit-Keimsuspension und Eisen zugegeben wird, dass die Konzentration an Eisen(II)nitrat von 0,1 bis 25 g / l flüssige Phase, bevorzugt von 1 bis 20 g / l flüssige
- 15
- Phase, berechnet auf wasserfreies Fe(NO₃)₂, beträgt,

wobei eine Suspension des Hämatit-Pigments erzeugt wird.

Überraschenderweise werden bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens 1,5 kg Fe₂O₃ pro kg Fe(NO₃)₂ oder mehr, bevorzugt von 1,8 bis 3 kg Fe₂O₃ pro kg Fe(NO₃)₂ erzeugt. Außerdem werden bei dieser Ausführungsform typischerweise 20 g nitrose Gase wie NO und NO₂ (immer berechnet als NO₂) pro Kilogramm erzeugtes Hämatit-Pigment oder weniger sowie 20 g Distickstoffmonoxid pro Kilogramm erzeugtes Hämatit-Pigment oder weniger aus der Reaktionsmischung an die Umgebungsluft abgegeben.

25

Beispiele und Methoden:**Titration Eisen(II) und Eisen(III)bestimmung:**

5 Der Gehalt an Eisen(II)nitrat kann indirekt über die Messung des Eisen(II)-Gehaltes über eine potentiometrischen Titration einer mit Salzsäure angesäuerten Probenlösung mit Cer(III)sulfat bestimmt werden.

NO_x-Messung

10 NO_x-Messungen wurden mit einem Gasanalysator PG 250 der Firma Horriba, (Chemielumineszenz-Verfahren) durchgeführt. Angaben über NO_x-Bildung wurden im Verhältnis zur Pigmentausbeute angegeben (gerechnet als NO₂, in g NO₂ / kg Pigment). Die NO_x-Emission, die bei der Herstellung der Ausgangsstoffe Hämatit-Keim und Eisennitrat gebildet wurden, sind nicht mit inbegriffen.

N₂O-Messung

15 Lachgasmessungen wurden über eine quantitative gaschromatographische Bestimmung und/oder über Infrarotmessung durchgeführt. Angaben über N₂O-Bildung wurden im Verhältnis zur Pigmentausbeute angegeben (g N₂O/ kg Pigment). Die N₂O-Emission, die bei der Herstellung der Ausgangsstoffe Hämatit-Keim und Eisennitrat gebildet wurden, sind nicht mit inbegriffen.

20

Beispiele 1-8:

Die Beispiele 1 bis 8 wurden in dem gleichen Reaktor in vergleichbarem Maßstab (Einsatzmengen Eisen zwischen 55 und 60 kg) durchgeführt, wobei die identischen Bedingungen, sowie die identischen relativen Verhältnisse zwischen den Mengen der Einsatzstoffe und der Volumina der Lösungen eingestellt wurden. Das eingesetzte Eisen liegt generell im Überschuss vor. Als Parameter wurden variiert: Begasungsmenge pro Volumen; Rühren: ja oder nein, Rührgeschwindigkeit, Umpumpen: ja oder nein, Umpumpmenge, Strömungsgeschwindigkeit. Diese Parameter sind in Tabelle 1 für jedes Beispiel angegeben.

30

Eine detaillierte Versuchsbeschreibung ist nachfolgend für Beispiel 7 angegeben.

35 55 kg Eisenblech mit einer Dicke von etwa 1 mm wurden in einem 1 m³-Reaktor, ausgestattet mit Siebboden (Maschenweite ca. 10 mm), Begasungsring (am Reaktorboden), Umpumpung und Schrägblattrührer vorgelegt. Der Begasungsring und der Rührer sind unterhalb des Siebbodens angebracht, der Auslass der Umpumpung seitlich an der Eisenschüttung, die Ansaugung der Umpumpung am Reaktorboden. Das Eisenblech mit einer Schüttdichte von 0,6-0,8 kg/l wurde auf dem Siebboden gleichmäßig verteilt. Anschließend wurde Wasser, Eisen(II)nitratlösung (entsprechend 25,2 kg Fe(NO₃)₂ berechnet als wasserfreies Fe(NO₃)₂,

-17-

Fe(NO₃)₂-Konzentration 120 g/l,) und Hämatit-Keimsuspension (entsprechend 16,1 kg Fe₂O₃,
 Konzentration 130 g/l), in den Mengen zugeben, so dass ein Ansatzvolumen von 700 Liter
 erreicht wird und die Konzentration an Keim (gerechnet als wasserfreies Fe₂O₃) 23 g/l beträgt
 und die Konzentration an Eisennitrat (berechnet als wasserfreies Fe(NO₃)₂) 36 g/l beträgt. Das
 5 Gemisch wurde mit eingeschaltetem Rührer (140 upm, 3,7 m/s, Schrägblattrührer, 50 cm
 Durchmesser) und eingeschalteter Umpumpung auf 85°C aufgeheizt und nach Erreichen der
 Temperatur mit 2 m³ Luft / Ansatzvolumen / Stunde für 70 Stunden begast, bis eine
 Eisen(II)nitrat-Konzentration kleiner als 0,1 g/l Reaktionsmischung erreicht wurde. Das Rühren
 und Umpumpen wurde während der gesamten Reaktionsdauer fortgesetzt. Nach Beendigung
 10 der Begasung wurde eine Eisen(II)nitrat-Konzentration von <0,1 g/l flüssige Phase gemessen.
 Dann wurde die Reaktionsmischung über eine Filterpresse filtriert und das erhaltene Hämatit-
 Pigment mit Wasser gewaschen. Das Hämatit-Pigment wurde nachfolgend bei 80°C bis zu
 einer Restfeuchte kleiner 5 Gew.% getrocknet. Anschließend wurde der getrocknete
 Filterkuchen mechanisch mit einem Schroter zerkleinert. Das Hämatit-Pigment wurde so in
 15 Pulverform in einer Ausbeute von 67,0 kg erhalten. Die eingesetzte Keimmenge als Fe₂O₃
 beträgt 16,1 kg, die Menge an neu gebildeten Fe₂O₃ (67,0 kg – 16,1 kg) beträgt 50,9 kg. Die
 Menge an umgesetzten Eisen(II)nitrat beträgt 25,2 kg. Hieraus errechnet sich ein Quotient von
 50,9 kg/25,2 kg = 2,0 kg Fe₂O₃ pro kg Fe(NO₃)₂.

20 In Tabelle 1 sind die variierten Verfahrensparameter für die Beispiele 1-3 (Vergleichsbeispiele)
 und Beispiele 4 bis 8 (erfindungsgemäß) sowie der Quotient aus kg Fe₂O₃ pro kg Fe(NO₃)₂
 angegeben. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse für die Mengen an gebildeten Abgasen NO_x und
 N₂O aufgeführt.

25 **Tabelle 1:**

Beispiel	Rühren	Umpumpung	Begasungs- menge pro Volumen [m ³ /m ³ /h]	kg Fe ₂ O ₃ gebildet / kg Fe(NO ₃) ₂ verbraucht
1 (zum Vergleich)	Nein	Nein	1	0,3
2 (zum Vergleich)	Nein	Nein	2	0,6
3 (zum Vergleich)	Nein	Nein	10	1,7
4	50 UPM (1,3 m/s Umfangs- geschwindigkeit) (Leistungseintrag 0,19 kW/m ³)	Nein	2	1,3

-18-

5	80 UPM (2,1 m/s Umfangs- geschwindigkeit, Leistungseintrag 0,3 kW/m ³)	Nein	2	1,5
6	140 UPM (3,7 m/s Umfangs- geschwindigkeit, Leistungseintrag 0,71 kW/m ³)	Nein	2	1,8
7	140 UPM (3,7 m/s Umfangs- geschwindigkeit, Leistungseintrag 0,71 kW/m ³)	12 m ³ /h	2	2,0
8	Nein	12 m ³ /h	2	1,4

Tabelle 2:

Beispiel	NO/NO ₂ -Menge [berechnet als NO ₂ in g/kg Hämatit- Pigment]	N ₂ O-Menge [in g/kg Hämatit- Pigment]
3 (zum Vergleich)	114	57
7	9	14

5 **Beispiele 9-12:**

Die Beispiele 9 bis 12 wurden in dem gleichen Reaktor in vergleichbarem Maßstab (Einsatzmengen Eisen zwischen 55 und 60 kg) durchgeführt, wobei die identischen Bedingungen, sowie die identischen relativen Verhältnisse zwischen den Mengen der Einsatzstoffe und der Volumina der Lösungen eingestellt wurden. Das eingesetzte Eisen liegt generell im Überschuss vor. Als Parameter wurden variiert: Begasungsmenge pro Volumen; Rühren: ja oder nein, Umpumpen: ja oder nein, Dosierung Eisen(II)nitratlösung: ja oder nein. Diese Parameter sind in Tabelle 1 für jedes Beispiel angegeben.

Eine detaillierte Versuchsbeschreibung ist nachfolgend für Beispiel 11 angegeben.

-19-

55 kg Eisenblech mit einer Dicke von etwa 1 mm wurden in einem 1 m³-Reaktor, ausgestattet mit Siebboden (Maschenweite ca. 10 mm), Begasungsring (am Reaktorboden), Umpumpung und Schrägblattrührer vorgelegt. Der Begasungsring und der Rührer sind unterhalb des Siebbodens angebracht, der Auslass der Umpumpung seitlich an der Eisenschüttung, die

5 Ansaugung der Umpumpung am Reaktorboden. Das Eisenblech wurde auf dem Siebboden gleichmäßig verteilt. Anschließend wird Wasser, und Hämatit-Keimsuspension (entsprechend 16,1 kg Fe₂O₃ gerechnet als wasserfreies Fe₂O₃) in den Mengen zugeben, so dass ein Volumen von 490 Liter erreicht wird. Das Gemisch wurde mit eingeschaltetem Rührer (140 UPM, 3,7 m/s, Schrägblattrührer, 50 cm Durchmesser) und eingeschalteter Umpumpung (12 m³/m³

10 Ansatzvolumen/Stunde) auf 85°C aufgeheizt und nach Erreichen dieser Temperatur mit 2 m³ Luft /m³ Ansatzvolumen/Stunde begast. Nach Erreichen der Temperatur von 85°C wurde eine Eisen(II)nitrat-Lösung (210 Liter, Konzentration 120 g/l, berechnet auf wasserfreies Fe(NO₃)₂) innerhalb von 24 h derart zudosiert, dass die Fe(NO₃)₂-Konzentration 20 g/l flüssige Phase bis zum Ende der Fe(NO₃)₂-Zugabe nicht überschreitet. Das Volumen nach erfolgter Zudosierung

15 der Eisen(II)nitrat Lösung betrug 700 Liter. Während der Zugabe der Eisen(II)nitrat-Lösung und danach für weitere 46 h wurde die Begasung fortgeführt, sodass insgesamt 70 h begast wurde. Das Rühren und Umpumpen wurde während der gesamten Reaktionsdauer fortgesetzt. Nach 70 h Begasung wurde eine Eisen(II)nitrat-Konzentration von <0,1 g/l Reaktionsmischung erreicht. Dann wurde die Reaktionsmischung über eine Filterpresse filtriert und das erhaltene Hämatit-Pigment mit Wasser gewaschen. Das Hämatit-Pigment wurde nachfolgend bei 80°C bis zu einer Restfeuchte kleiner 5 Gew.% getrocknet. Anschließend wurde der getrocknete Filterkuchen mechanisch mit einem Schroter zerkleinert. Das Hämatit-Pigment wurde so in Pulverform in einer Ausbeute von 78,9 kg erhalten.

20 Die eingesetzte Keimmenge als Fe₂O₃ betrug 16,1 kg, die Menge an neu gebildeten Fe₂O₃ (76 kg – 16,1 kg) beträgt 59,9 kg. Die Menge an umgesetzten Eisen(II)nitrat betrug 25,2 kg. Hieraus errechnet sich ein Quotient von 59,9 kg/25,2 kg = 2,4 Fe₂O₃ pro kg Fe(NO₃)₂.

25 In Tabelle 3 sind die Quotienten aus kg Fe₂O₃ pro kg Fe(NO₃)₂ für die Beispiele 7 sowie die Ergebnisse für die Mengen an gebildeten Abgasen NO_x und N₂O aufgeführt.

Tabelle 3

Beispiel	Dosierung Eisen(II)nitrat	kg Fe ₂ O ₃ gebildet / kg Fe(NO ₃) ₂ verbraucht
7	Gesamtmenge wurde auf einmal zugegeben, Startkonzentration: 36 g/l	2,0
11	Dosierung, sodass Eisen(II)nitrat-Konzentration unter 20 g/l	2,4

Tabelle 4:

Beispiel	Durchmischung	Begasung pro Volumen m ³ /m ³ /h	Fe(NO ₃) ₂ Zugabe	NO/NO ₂ berechnet als NO ₂ in g/kg Pigment	N ₂ O in g/kg Pigment
3	Keine	10 (Luft)	Vollständig in Vorlage	114	57
9	Keine	10 (Luft)	Unter 20 g/l durch langsame Zugabe	73	46
7	Rührer: 140 UPM (3,7 m/s) Umpumpung: 12 m ³ /h	2 (Luft)	Vollständig in Vorlage	9	14
11	Rührer: 140 UPM (3,7 m/s) Umpumpung: 12 m ³ /h	2 (Luft)	Unter 20 g/l durch langsame Zugabe	5	10
12	Umpumpung: 12 m ³ /h	6 (Luft)	Vollständig in Vorlage	78	44

5

Ein Umpumpmenge von 12 m³ / Stunde entspricht im Testreaktor einer Umpumpmenge von 17 Ansatzvolumina / h und einer Strömungsgeschwindigkeit an der Austrittsstelle von 1,4 m/s. Ein Umpumpmenge von 6 m³ / Stunde entspricht im Testreaktor einer Umpumpmenge von 8,5 Ansatzvolumina / h und einer Strömungsgeschwindigkeit an der Austrittsstelle von 0,7 m/s.

10

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Hämatit-Pigmenten, umfassend zumindest die Umsetzung von zumindest Eisen mit einer wässrigen Hämatit-Keimsuspension, enthaltend Hämatit-Keime, die eine Teilchengröße von 100 nm oder weniger und eine spezifische BET-Oberfläche von 40 m²/g bis 150 m²/g (gemessen nach DIN 66131) aufweisen, und einer Eisen(II)nitratlösung, in Gegenwart von zumindest einem sauerstoffhaltigen Gas bei Temperaturen von 70 bis 99°C, wobei eine Hämatit-Pigmentsuspension erzeugt wird.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hämatit-Keimsuspension zu zumindest Eisen zugegeben wird, und vor der Zugabe, nach der Zugabe oder gleichzeitig zur Zugabe der Hämatit-Keimsuspension die Eisen(II)nitratlösung derart zu der Mischung aus zumindest Hämatit-Keimsuspension und Eisen zugegeben wird, dass die Konzentration an Eisen(II)nitrat von 0,1 bis 25 g / l flüssige Phase, bevorzugt von 1 bis 20 g / l flüssige Phase, berechnet auf wasserfreies Fe(NO₃)₂, beträgt.
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung so lange durchgeführt wird, bis das Hämatit-Pigment den gewünschten Farbton aufweist.
15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, umfassend weiterhin die Abtrennung des Hämatit-Pigments von der Reaktionsmischung nach üblichen Methoden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das in der Hämatit-Pigmentsuspension enthaltene Hämatit-Pigment die Modifikation α-Fe₂O₃ aufweist.
20
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest Eisen vorgelegt und dann die Hämatit-Keimsuspension zu dem Eisen zugegeben wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung aus Eisen vorgelegt und dann die Hämatit-Keimsuspension zu der Mischung aus Eisen zugegeben wird.
25
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst die Hämatit-Keimsuspension zu zumindest Eisen bei einer Temperatur von 10 bis 99°C zugegeben und nach beendeter Zugabe die Eisen(II)nitratlösung bei einer Temperatur der Reaktionsmischung von 70 bis 99°C zugegeben wird.
9. Verfahren zur Herstellung von Eisenoxid-Rot-Pigmenten umfassend zumindest die Umsetzung von Eisen, Hämatit-Keimsuspension, enthaltend Hämatit-Keime, die eine Teilchengröße von 100 nm oder weniger und eine spezifische BET-Oberfläche von 40 m²/g bis 150 m²/g (gemessen nach DIN 66131) aufweisen, und Eisen(II)nitratlösung in
30

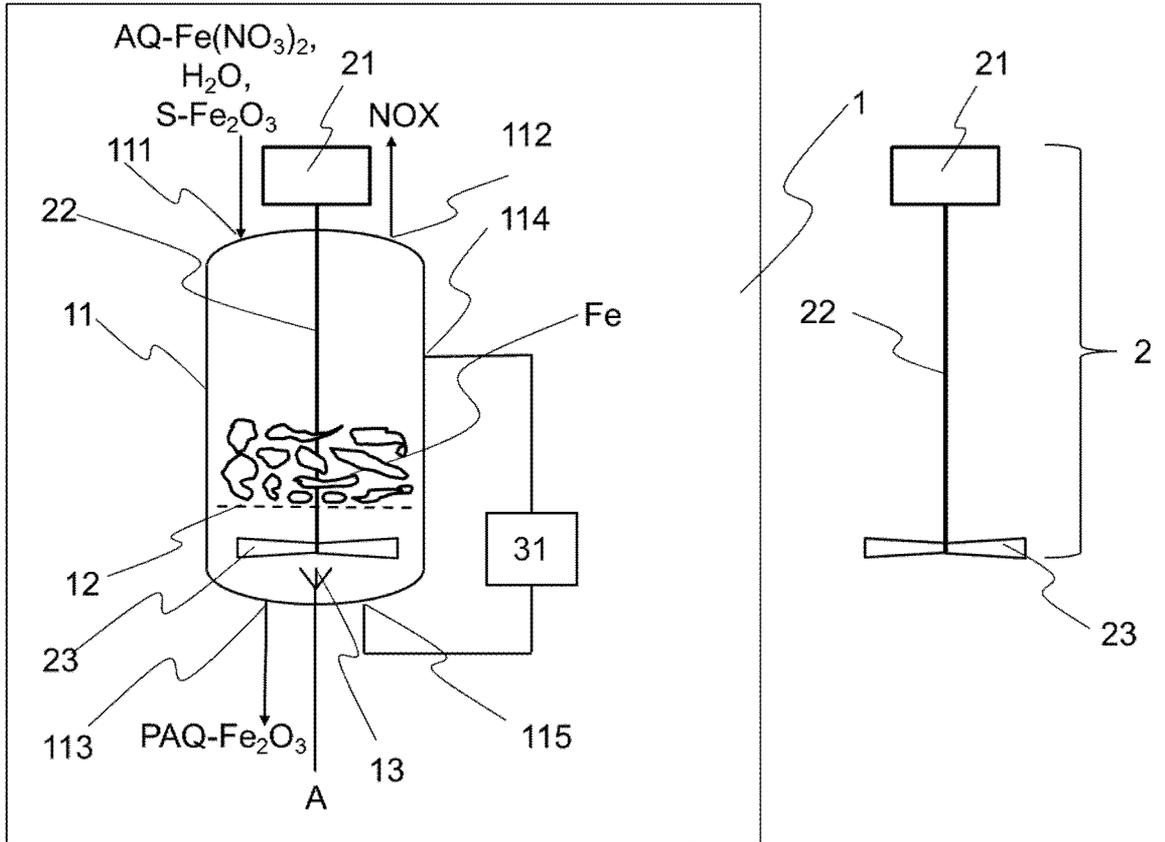
-22-

Gegenwart von zumindest einem sauerstoffhaltigen Gas bei Temperaturen von 70 bis 99°C, dadurch gekennzeichnet, dass

- die Hämatit-Keimsuspension zu zumindest Eisen zugegeben, und
- 5 • vor der Zugabe, nach der Zugabe oder gleichzeitig zur Zugabe der Hämatit-Keimsuspension die Eisen(II)nitratlösung derart zu der Mischung aus zumindest Hämatit-Keimsuspension und Eisen zugegeben wird, dass die Konzentration an Eisen(II)nitrat von 0,1 bis 25 g / l flüssige Phase , bevorzugt von 1 bis 20 g / l flüssige Phase, berechnet auf wasserfreies $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, beträgt, und
- 10 • die Umsetzung unter Durchmischung der flüssigen Phase mittels mechanischer und/oder hydraulischer Durchmischung, und
- 15 • eine Begasung mit zumindest einem sauerstoffhaltigen Gas mit einer Begasungsvolumen von 6 m³ Gasvolumen / m³ Ansatzvolumen / Stunde oder weniger, bevorzugt von 0,2 bis 6 m³ Gasvolumen / m³ Ansatzvolumen / Stunde, besonders bevorzugt von 0,2 bis 5 m³ Gasvolumen / m³ Ansatzvolumen / Stunde, ganz besonders bevorzugt von 0,2 bis 3 m³ Gasvolumen / m³ Ansatzvolumen / Stunde, erfolgt,

wobei eine Suspension des Hämatit-Pigments erzeugt wird.

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/070201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01G49/06 C09C1/24
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01G C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 293 480 A1 (TODA KOGYO CORP [JP]) 19 March 2003 (2003-03-19) paragraphs [0023], [0043], [0046]; examples 1-15; tables 1-3	1-9
X	WO 2013/045608 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 4 April 2013 (2013-04-04) cited in the application page 11, lines 5-25; claims 35-40; example 7	1-9
A	US 3 946 103 A (HUND FRANZ) 23 March 1976 (1976-03-23) the whole document	1-9
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 23 October 2015	Date of mailing of the international search report 30/10/2015
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schmitt, Johannes
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/070201

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 199948 Thomson Scientific, London, GB; AN 1999-562567 XP002735760, -& CN 1 223 966 A (SANHUAN PIGMENT CO LTD HUNAN PROV) 28 July 1999 (1999-07-28) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-9
A	<p>DATABASE WPI Week 200627 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-254807 XP002735761, -& CN 1 699 477 A (UNIV SOUTH CHINA TECHNOLOGY) 23 November 2005 (2005-11-23) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2015/070201

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1293480	A1	19-03-2003	CN 1406873 A
			CN 1406874 A
			EP 1293480 A1
			US 2003051636 A1

WO 2013045608	A1	04-04-2013	AU 2012314418 A1
			CA 2849957 A1
			CN 103030181 A
			CO 7121335 A2
			EP 2760795 A1
			JP 2014527951 A
			KR 20140085439 A
			US 2014205664 A1
			WO 2013045608 A1

US 3946103	A	23-03-1976	BE 805704 A1
			CA 998204 A
			DE 2249274 A1
			FR 2202133 A1
			GB 1440648 A
			IT 997573 B
			JP S4973400 A
			NL 7313744 A
			US 3946103 A

CN 1223966	A	28-07-1999	NONE

CN 1699477	A	23-11-2005	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01G49/06 C09C1/24
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01G C09C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 293 480 A1 (TODA KOGYO CORP [JP]) 19. März 2003 (2003-03-19) Absätze [0023], [0043], [0046]; Beispiele 1-15; Tabellen 1-3 -----	1-9
X	WO 2013/045608 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 4. April 2013 (2013-04-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 11, Zeilen 5-25; Ansprüche 35-40; Beispiel 7 -----	1-9
A	US 3 946 103 A (HUND FRANZ) 23. März 1976 (1976-03-23) das ganze Dokument -----	1-9
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Oktober 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/10/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schmitt, Johannes

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Week 199948 Thomson Scientific, London, GB; AN 1999-562567 XP002735760, -& CN 1 223 966 A (SANHUAN PIGMENT CO LTD HUNAN PROV) 28. Juli 1999 (1999-07-28) Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-9
A	<p>DATABASE WPI Week 200627 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-254807 XP002735761, -& CN 1 699 477 A (UNIV SOUTH CHINA TECHNOLOGY) 23. November 2005 (2005-11-23) Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/070201

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1293480	A1	19-03-2003	CN 1406873 A 02-04-2003
			CN 1406874 A 02-04-2003
			EP 1293480 A1 19-03-2003
			US 2003051636 A1 20-03-2003

WO 2013045608	A1	04-04-2013	AU 2012314418 A1 17-04-2014
			CA 2849957 A1 04-04-2013
			CN 103030181 A 10-04-2013
			CO 7121335 A2 20-11-2014
			EP 2760795 A1 06-08-2014
			JP 2014527951 A 23-10-2014
			KR 20140085439 A 07-07-2014
			US 2014205664 A1 24-07-2014
			WO 2013045608 A1 04-04-2013

US 3946103	A	23-03-1976	BE 805704 A1 05-04-1974
			CA 998204 A 12-10-1976
			DE 2249274 A1 18-04-1974
			FR 2202133 A1 03-05-1974
			GB 1440648 A 23-06-1976
			IT 997573 B 30-12-1975
			JP S4973400 A 16-07-1974
			NL 7313744 A 09-04-1974
			US 3946103 A 23-03-1976

CN 1223966	A	28-07-1999	KEINE

CN 1699477	A	23-11-2005	KEINE
