

14 FEB. 1963

F - 23.306

T 616



280166

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 21 de Agosto de 1962, con el Nº 280.166

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de TITANGESSELLSCHMIDT m.b.H., entidad alemana,
establecida en: Leverkusen 1, Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN PIGMENTO DE DIOXIDO
DE TITANIO"

La presente invención se refiere en general a la
producción de pigmentos de dióxido de titanio, y más
particularmente a un procedimiento perfeccionado para
la producción de pigmentos de dióxido de titanio de gran
5 pureza y brillo de color.

Generalmente, los pigmentos de dióxido de titanio
se producen comercialmente según métodos ya conocidos,
por el llamado "procedimiento del sulfato", en el cual
un material titanífero tal como una mena de hierro tita
10 nífera, un concentrado de mena o una escoria de titanio,

se calienta a temperaturas elevadas, con ácido sulfúrico concentrado, para formar una torta porosa, conocida a veces en el ramo como "torta de digestión", que contiene sulfatos de titanio y hierro. Se deja curar la torta de digestión para conseguir la máxima recuperación de su contenido en titanio al disolver. Después de curada, la torta se disuelve en agua o ácido débil, con agitación, para formar una solución de sulfatos de titanio y hierro. El contenido de la solución en sulfato férrico se convierte en sulfato ferroso por adición a la solución de un agente reductor, tal como chatarra de hierro con o sin óxido de antimonio. A continuación se clarifica la solución.

El propósito de la clarificación es eliminar, por sedimentación y filtración, esencialmente toda la materia sólida contenida en la solución, con una pérdida mínima de TiO_2 ; y se realiza por adición a la solución de un agente clarificante, tal como hidrosulfuro, que reacciona con el ácido liberando sulfuro de hidrógeno. Este último reacciona con el antimonio soluble de la solución para formar un floculante pesado que actúa como principal ayuda a la sedimentación para la eliminación de lodos y residuos no disueltos. Durante la clarificación se usa también cola para recoger y coagular las partículas residuales muy finas. A medida que transcurre la clarificación de la solución de digestión, la mayor parte de los sólidos forman una especie de capa o barro de circulación inferior en el fondo de los tanques de clarificación, y puesto que este barro puede contener hasta un 10% de titanio, una parte del barro se devuel-



ve para recuperar la mayor cantidad posible de su contenido en titanio. Las soluciones de circulación superior de los tanques de clarificación y sedimentación se filtran haciendo pasar las soluciones a través de filtros de plomo adecuados.

5

Después de la filtración, la solución se cristaliza y filtra para eliminar la mayor parte de su contenido en sulfato ferroso, y a continuación se concentra para eliminar el exceso de agua, siendo necesarios ambos pasos para preparar la solución para la hidrólisis.

10

La cristalización del contenido en hierro de la solución de sulfatos tiene lugar en cristalizadores de vacío de fondo cónico y revestidos de goma, con agitación, manteniendo la temperatura de la solución dentro de un margen de unos 30 a 40°C; la cristalización del contenido en sulfato de hierro como sulfato de hierro sólido ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) se completa en aproximadamente 1 ó 2 horas. Los cristales de sulfato de hierro sólido, conocidos a veces como caparrosa verde, se eliminan de la solución residual de sulfato de titanio por filtración.

15

20

Antes de que la solución residual de sulfato de titanio se pueda hidrolizar para producir hidrato de TiO_2 , debe eliminarse de ella parte del agua, y esto se realiza por evaporación en concentradores que trabajan en vacío y a temperaturas elevadas. La concentración se continúa hasta que el peso específico de la solución sea al menos 1.5, con un contenido en TiO_2 de al menos 200 gramos por litro y, preferiblemente, de

25

30



250 a 300 gramos por litro. La solución concentrada de sulfato de titanio se hace pasar, por hidrólisis, del estado soluble a hidrato de TiO_2 insoluble, y este cambio se realiza en general por dilución de la solución concentrada de ilmenita con agua a temperaturas elevadas. De esta forma una cantidad predeterminada de solución de ilmenita con un contenido de TiO_2 de al menos 200 gramos por litro se precalienta a una temperatura de al menos $90^{\circ}C$ y se añade a velocidad determinada, con agitación, sobre agua clara esencialmente a la misma temperatura, y en la proporción de 3 a 19 partes de solución por una parte de agua. Durante la sucesiva ebullición, el TiO_2 precipitado forma inicialmente una especie de partículas coloidales, que a continuación flocculan produciendo un hidrato filtrable de TiO_2 que contiene de 30% a 36% de sólidos.

En relación con éste se ha visto que las velocidades de filtración menores de la normal indican malas propiedades de pigmentación en el pigmento acabado y, por tanto, se toman periódicamente muestras del hidrato precipitado, cuya filtrabilidad se ensaya por medio del siguiente ensayo normal de laboratorio:

500 ml de hidrolizado con un 10% de 15% de sólidos y a $80-90^{\circ}C$ se filtran en un embudo de Buchaer a través de dos papeles de filtro Whatman no 3 de 18.5 cm, bajo un vacío equivalente a 46 cm de mercurio. Se anota el tiempo en segundos que tarda en obtenerse una torta de filtración sin líquido. A continuación la torta se somete a un análisis de TiO_2 y se determina la cantidad de TiO_2 en la torta. La velocidad de filtración



se expresa entonces como gramos de TiO_2 por segundo.
La velocidad normal de filtrado de hidratos de tita-
nio preparados por procedimientos actuales, emplean-
do soluciones clarificadas y concentradas, con un con-
tenido de 200 a 300 gramos de TiO_2 por litro, es de
100 a 150 segundos; o de 0,5 a 0,7 gramos de TiO_2 por
segundo.

A fin de satisfacer los severos requisitos que
se exigen a las calidades comerciales de pigmento, se
recurre a la adición de núcleos que pueden formarse
"in situ" durante la hidrólisis o ser producidos sepa-
radamente y añadidos a la solución de sulfato de tita-
nio antes de la hidrólisis. Después de la precipitación
del hidrato, este último se filtra, lava y blanquea pa-
ra eliminar impurezas, y recibe tratamiento de precal-
cinación, siendo luego calcinado y acabado según los
métodos característicos del ramo.

En relación con esto, como se apreciará con las
etapas de tratamiento arriba indicadas sólo se ilustran
ligeramente algunas de las consideradas hasta ahora co-
mo necesarias para la recuperación de hidrato de TiO_2
de calidad comercial, a partir de materiales titanosos
de contenido relativamente alto en titanio y bajo en
impurezas. Sin embargo, con algunas de las calidades
inferiores de materiales titaníferos, es decir, materia-
les que tienen un nivel de impurezas relativamente al-
to, ha sido virtualmente imposible, con los métodos ac-
tuales, producir económicamente hidratos de TiO_2 compa-
rables, a escala comercial.

Aunque con los procedimientos anteriores a este



invento, ilustrados típicamente, por el procedimiento del sulfato anteriormente descrito, se puede producir, a partir de materiales titanosos de alta calidad, pigmento de TiO_2 con proporciones razonablemente bajas de impurezas degradantes del color, es conveniente disponer de un procedimiento que reduzca la cantidad de impurezas retenidas en el pigmento a un punto en el que las impurezas no actúen ya en detrimento de la calidad del pigmento. Es también conveniente tener un procedimiento que requiera un menor número y complicación de etapas, un equipo menos costoso, y que sea capaz de producir pigmento de gran calidad en escala comercial, a partir de menas que tengan grandes cantidades de impurezas degradantes del color. Se han hecho hasta ahora varios intentos para conseguir estos objetivos deseados, pero ninguno se ha mostrado satisfactorio desde un punto de vista práctico y económico.

Un objeto, por tanto, de la presente invención, es proporcionar un procedimiento para la producción de pigmento de dióxido de titanio de pureza y brillo de color superiores, conteniendo impurezas degradantes del color en menor proporción de lo que hasta ahora ha sido posible por anteriores procedimientos industriales; siendo a la vez el procedimiento simple y económico para ser empleado bajo un punto de vista comercial. Otro objeto más consiste en un procedimiento que no sólo hace posible la producción de pigmento de calidad superior a partir de materiales titaníferos de toda clase, sino que además elimina algunos de los pasos o etapas de tratamiento, controles críticos y equipo costoso



que hasta ahora se creía necesario para la producción de pigmentos de dióxido de titanio de gran calidad. Estos y otros objetos se aclararán por medio de la siguiente descripción, más detallada, del presente invento.

5

En un sentido amplio, la presente invención persigue una mejora en la manufactura de pigmento de dióxido de titanio, según la cual una solución inicial de sulfato de titanio, que ha sido preparada a partir de una torta de digestión solubilizada, sin las etapas usuales de clarificación, cristalización y concentración, y que comprende no más de 180 gramos de TiO_2 por litro, es hidrolizada en presencia de núcleos, formando un hidrato de titanio inicial que, después de filtrar y lavar, produjo una torta de filtración inicial conteniendo un 40% a un 60% de sólidos. Esta torta de filtración inicial se digiere a continuación en ácido sulfúrico concentrado, siendo la relación de ácido sulfúrico a dióxido de titanio, en dicha digestión, de 1,3 - 2,5 partes de ácido sulfúrico para una parte de dióxido de titanio, hasta formar una torta de digestión que se disuelve a continuación en una cantidad predeterminada de medio acuoso dando una solución final de sulfato de titanio de una densidad de 1,5 a 1,7 y con 200 a 300 gramos de TiO_2 por litro. Esta solución final se filtra para eliminar cualquier residuo de impurezas y se hidroliza en presencia de núcleos, formando un hidrato de titanio final. El hidrato de titanio final así obtenido se lava y blanquea obteniéndose un hidra

10

15

20

25

30



to que está esencialmente libre de impurezas degravan-
tes del color, y cuando se elabora en la forma normal
de acabado del hidrato de titanio da un pigmento de
dióxido de titanio de pureza y brillo de color superio
res.

5

El procedimiento perfeccionado de la presente
invención para producir pigmento de TiO_2 de gran pureza
y brillo de color a partir de todas las calidades
de materiales titaníferos, se caracteriza por unas
etapas inicial y final, cada una de las cuales compre
nde las fases de tratamiento características de la pre-
paración del producto de esa etapa en particular.

10

La etapa inicial se inicia con la digestión del
material titanífero en la forma corrientemente emplea
do en la industria; es decir, el material titanífero
se calienta a temperaturas elevadas en presencia de
ácido sulfúrico concentrado, para digerir el material
titanífero, y formar a partir de él una torta de di -
gestión porosa que contiene sulfatos de titanio y
hierro. Después de curada, se disuelve la torta en
una cantidad predeterminada de agua o ácido débil,
formando una solución de sulfatos de hierro y titanio
que contiene de 80 a 180 gramos de TiO_2 por litro, en
la cual se sumergen limaduras de hierro para reducir
el contenido de ión férrico a hierro ferroso. En lo
sucesivo se aludirá a esta solución reducida con el
nombre de solución inicial de sulfato de titanio.

15

20

25

De acuerdo con el procedimiento preferido de la
presente invención, esta solución inicial de sulfato
de titanio se hidroliza directamente formando un hidra

30



to de TiO_2 inicial, es decir, sin someter primero la
solución a los pasos o etapas usuales de clarifica-
ción, cristalización y concentración. Se apreciará,
sin embargo, que la solución inicial de sulfatos así
5 formada contiene todos los lodos, materias sólidas no
disueltas e impurezas que normalmente se eliminan con
las etapas normales de clarificación y, por tanto, si
se da el caso de emplear un material titanífero que
contenga una cantidad desusadamente grande de impure-
10 zas, de manera que se forme una cantidad excesiva de
lodos y residuos no disueltos, se puede emplear cla-
rificación, si se desea, bien parcial o totalmente.

Aunque los lodos y residuos no disueltos que se
forman durante la digestión de la mayoría de las cali-
15 dades de materiales titaníferos permanecerán en la so-
lución inicial de sulfato de titanio, se ha visto que
éstos, junto con el contenido en hierro ferroso, que
también queda retenido en solución, no tienen acción
nociva sobre el hidrato inicial producido. Además,
20 mientras que los procedimientos convencionales emplean
un costoso paso de evaporación en el cual la solución
clarificada y cristalizada se calienta bajo vacío, du-
rante un espacio de tiempo suficiente, produciendo una
solución que tiene una densidad de al menos 1,5, y una
25 concentración de TiO_2 comprendida entre 200 y 300 gra-
mos de TiO_2 por litro, el presente procedimiento pres-
cinde de este costoso paso, formando la solución simple-
mente por solubilización de la torta de digestión en su-
ficiente medio acuoso, y dando una solución que tiene
30 de 80 a 180 gramos de TiO_2 por litro y un peso especí-



fico comprendido entre los límites aproximados de 1,15 a 1,7. La omisión de los pasos o etapas usuales de clarificación, cristalización y concentración redundan en un ahorro apreciable en costosos reactivos de clarificación y cristalización, así como un equipo de tratamiento y en jornadas de trabajo necesarios para producir la solución inicial de sulfato de titanio.

Después de la preparación de la solución inicial de sulfato de titanio, esta última se hidroliza, calentándola primero a una temperatura de unos 90°C, y añadiendo después la solución caliente sobre agua calentada a la misma temperatura aproximadamente, estando la relación entre la solución inicial de sulfato de titanio y el agua comprendida entre 1 y 2,3 partes de solución por una parte de agua. Como suele hacerse en las etapas usuales de hidrólisis, se pueden emplear núcleos para favorecer la formación de los cristales de TiO_2 , siendo los núcleos formados "in situ" durante la hidrólisis, o bien producidos separadamente y añadidos a la solución antes de la hidrólisis.

El hidrato de TiO_2 inicial, formado por hidrólisis de la mencionada solución inicial de sulfato de titanio, comprende una masa granular relativamente gruesa que, cuando se ensaya su filtrabilidad, de la forma anteriormente descrita, filtra rápidamente, es decir, tiene una velocidad de filtración comprendida en el intervalo de 1,0 a 2,0 gramos de TiO_2 por segundo, en contraste con una velocidad de filtración comprendida entre 0,5 y 0,7 gramos de TiO_2 por segundo, para los hidratos preparados por métodos usuales. La gran filtrabilidad del

hidrato inicial hecho de acuerdo con la presente invención es absolutamente sorprendente y totalmente inesperada en vista del hecho de que los lodos, residuos no disueltos y grandes cantidades de contenido de hierro están presentes en la solución de sulfatos durante la hidrólisis.

Las últimas etapas del procedimiento de la presente invención se inician lavando el hidrato inicial de filtración rápida en agua o ácido débil para eliminar el contenido en hierro solubilizado y otras impurezas solubilizadas, después de lo cual se separa el líquido por filtración u otro medio adecuado, formando una torta de filtración inicial que contiene de 40% a 60% de sólidos, llamada a veces torta de filtración "húmeda". La torta de filtración inicial se mezcla entonces con ácido sulfúrico concentrado en la proporción de 1,3 a 2,5 partes de H_2SO_4 por cada parte de TiO_2 y se calienta a una temperatura comprendida en el intervalo entre 170 y 180°C para digerir la torta de filtración inicial y obtener una torta de digestión final, la cual, después de curada, se disuelve en una cantidad predeterminada de agua o ácido débil produciendo una solución final de sulfato de titanio.

Es digno de observarse que en esta digestión final la torta de filtración inicial reacciona con ácido sulfúrico concentrado y caliente de una forma mucho más completa que la torta de filtración de un hidrato usual. Además, cuando se emplea una torta de filtración húmeda, es decir, una cuyo contenido en sólidos esté comprendido entre 40% a 60% de materia sólida, la concentración del



ácido sulfúrico empleado en la digestión debe ser superior al 98%, mientras que si la torta de filtración inicial se somete primero a un tratamiento de secado tal que eleve el contenido en sólidos a una cantidad comprendida entre los límites de 80% y 90%, pueden emplearse con éxito en la digestión concentraciones de ácido hasta de sólo un 80% a 98%. Si bien pueden usarse con igual éxito tanto la torta de filtración húmeda como la seca, con tal de que la relación de H_2SO_4 a TiO_2 se mantenga dentro de los límites especificados anteriormente, es preferible trabajar con una torta de filtración seca, desde el punto de vista de la concentración de ácido necesaria y de la facilidad de manipulación.

Haciendo nuevamente referencia a la disolución de la torta de digestión final, esta última se disuelve en medio acuoso suficiente para formar una solución final de sulfatos con 200 a 300 gramos de TiO_2 por litro y una densidad comprendida entre 1,4 y 1,7, filtrándose a continuación la solución final de sulfatos para eliminar cualquier material residual no disuelto, e hidrolizándose en la forma anteriormente descrita para los métodos comerciales ya conocidos hasta dar un hidrato final de TiO_2 . Este hidrato final se lava, blanquea, trata y calcina de acuerdo con las técnicas empleadas en el ramo, produciéndose un pigmento de TiO_2 acabado.

Para determinar el índice de brillo de color del pigmento de TiO_2 , expresado en reflectancia porcentual, el pigmento se dispersó en aceite de liraza de uso general, y el valor porcentual de la reflectancia de verde de la pasta húmeda se midió en un colorímetro diferen-

14 FEB



cial "Colormaster", del tipo construido en la Manufactu
rers Engineering Equipment Corporation, de Hatboro,
Pennsylvania.

5 Por medio de este ensayo se determinó que los
valores de brillo de color de los pigmentos de TiO_2
producidos de acuerdo con el procedimiento mejorado de
la invención, expresados en reflectancia porcentual,
son al menos del 93% y llegan hasta un 93,8%, mientras
que los pigmentos de TiO_2 fabricados según métodos ya
10 conocidos tenían valores de reflectancia porcentual
hasta de sólo un 91,8%.

El contenido de vanadio y cromo (impurezas de-
gradantes del color) en los hidratos finales y en los
pigmentos acabados de TiO_2 se determinó en un espec-
15 trógrafo Baird Research de lectura directa, y se vió
que era al menos un 50% menor que el contenido por-
centual de cromo y vanadio hallado en pigmentos he-
chos por métodos comerciales ya conocidos.

20 Para ilustrar de modo más completo la presente
invención, se dan los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

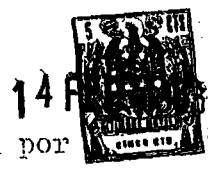


En este ejemplo se utilizó una mena de ilmenita finamente molida que dió al análisis la composición siguiente:

| | <u>Componentes</u> | <u>%</u> |
|----|--------------------------------|----------|
| 5 | TiO ₂ | 59,8 |
| | Fe ₂ O ₃ | 23,7 |
| | FeO | 10,9 |
| | MgO | 1,1 |
| 10 | CaO | 0,63 |
| | SiO ₂ | 0,98 |
| | Al ₂ O ₃ | 2,0 |
| | V | 0,13 |
| | Cr | 0,10 |
| 15 | otros | 0,60 |

La mena fué tratada de la siguiente manera:

Se tomaron 1500 partes de la mena molida y 2250 partes de ácido sulfúrico al 96,8%, y se caldearon a 125°C. A esta mezcla se le añadieron 135 partes de agua, para poner en marcha la reacción. La adición de agua redujo la fuerza del ácido a 91%. Casi inmediatamente la temperatura subió a 190°C, y pronto se alcanzó una temperatura de 209°C. La masa de digestión resultante se mantuvo a 170°C-180°C durante dos horas hasta formarse una torta de digestión "seca". La torta se rompió luego y disolvió en agua, en la relación de 1500 partes de torta por 1500 partes de agua, hasta formar una solución inicial de sulfato de titanio que fué tratada con 70 partes de hierro en polvo durante un período tal que todo el contenido férrico de la solución se redujo al



estado ferroso, asegurada esta última condición por la presencia, en la solución, de 2 gramos por litro de titanio trivalente. La solución reducida dió al análisis la composición siguiente:

| | |
|----|---|
| 5 | <u>Solución inicial de sulfato de titanio</u> |
| | Ti^{+3} (como TiO_2) 2 g/l (gramos por litro) |
| | TiO_2 140 g/l |
| | $FeSO_4$ 224 g/l |
| | H_2SO_4 308 g/l |
| 10 | H_2SO_4/TiO_2 2,2 |
| | $FeSO_4/TiO_2$ 1,6 |
| | Densidad 1,540 a 60°C |
| | Lodos y materia sólida 52 g/l |

De esta solución inicial de sulfato de titanio se tomaron 2200 ml, se caldearon a 96°C y se echaron gota a gota en 1100 ml de agua caldeada a 96°C, a razón de 30 ml por minuto. Según se iba echando solución en el agua caliente se formaron "in situ" núcleos de titanio. La solución se hirvió luego durante 1,5 horas hasta formar un hidrato de titanio inicial, de rápida filtración, que, a pesar de que contenía el lodo y residuos sin disolver procedentes de la operación de digestión, se filtraba con gran rapidez (esto es, a 1,72 gramos de TiO_2 por segundo), y por tanto pudo lavarse rápidamente. Después de lavado el hidrato con 10 litros de H_2O acidulada caliente, se filtró obteniéndose una torta de filtración que contenía 52,8% de materia sólida y dió las siguientes cantidades de impurezas degradantes del color, calculadas a base del TiO_2 :

280166



Impurezas degradantes del color en la torta de filtración inicial

| | |
|----|-----------------------------|
| V | 315 ppm (partes por millón) |
| Cr | 190 ppm |

La torta de filtración inicial fué luego secada a 87,5 de materia sólida, por caldeo a 160-170°C, durante 18 horas. De esta torta de filtración se tomaron 415 gramos, equivalentes a 320 gramos de TiO₂, y se añadieron lentamente a 577 gramos de ácido sulfúrico al 96,8% (H₂SO₄/TiO₂ = 1,8) con agitación, siendo la mezcla caldeada a 180°C. La masa de digestión fué luego curada a 185°C durante 3 horas, formándose una torta sólida final de digestión. De esta torta se disolvieron luego 938 gramos en 750 ml de agua, en 1,5 horas, obteniéndose una solución de TiO₂ relativamente concentrado que después fué filtrado para separar los residuos que quedaban sin disolver. La solución de sulfatos filtrada dió al análisis lo siguiente:

Solución final de sulfato de titanio

| | | |
|----|--|--------------|
| | TiO ₂ | 225 g/l |
| 20 | H ₂ SO ₄ | 452 g/l |
| | H ₂ SO ₄ /TiO ₂ | 2,01 |
| | Densidad | 1,448 a 60°C |

Esta solución final de sulfato de titanio fué luego caldeada a 96°C; de esta solución se echaron luego 960 ml en 170 ml de agua calentada a 96°C. La velocidad de adición fué de 60 ml por minuto. Al cabo de 16 minutos de estar añadiendo, se calentó la mezcla hasta la ebullición, y se tuvo hirviendo durante 3 horas para hidrolizar el contenido de titanio. La suspensión fué luego enfriada a 20°C.

280166



trada para recuperar el hidrato final precipitado, que
 fué lavado con 8 litros de agua acidulada caliente.
 El hidrato filtrado contenía 34,5% de materia sólida
 y tuvo una velocidad de filtración de 1,1 gramos de
 5 TiO_2 por segundo.

El hidrato final lavado se blanqueó a continua-
 ción, a 20% de materia sólida, en ácido sulfúrico al
 10% durante una hora a 80°C. Como agente reductor se
 utilizó aluminio en polvo. La cantidad de aluminio en
 10 polvo empleada fué de 0,1%, a base del TiO_2 . El hidra-
 to filtrado, lavado y blanqueado contenía las siguien-
 tes impurezas degradantes del color, determinadas a ba-
 se del TiO_2 :

Impurezas degradantes del color en el hidrato final

| | | |
|----|----|---------|
| 15 | V | 1,6 ppm |
| | Cr | 1,4 ppm |

El hidrato de titanio final, lavado y blanqueado,
 fué tratado de modo usual hasta obtener el pigmento
 acabado, como sigue: el hidrato fué repulpado, trata-
 20 do con un sol promotor de rutilo y con agentes adecua-
 dos de acondicionamiento, después de lo cual el hidra-
 to tratado fué secado y calcinado. Después del enfria-
 miento, el producto calcinado fué molido en húmedo,
 clasificado, coagulado, tratado con un adecuado agen-
 25 te de acondicionamiento, lavado y secado. Después de
 una concienzuda molturación, el pigmento poseía una
 fina contextura y buena fuerza de tinción. El pigmen-
 to tenía un gran brillo, siendo de 93,8% su índice de
 reflectancia.

280166



Ejemplo 2

Este ejemplo se llevó a cabo utilizando el procedimiento del ejemplo 1, salvo en que la solución final de titanio fué hidrolizada en presencia de núcleos preparados por separado. Los núcleos utilizados en este ejemplo se prepararon del siguiente modo:

Se tomaron 1845 gramos de suspensión de hidrato de titanio (equivalentes a 436 gramos de TiO_2) y se añadieron a una solución al 50% de hidróxido sódico (equivalente a 655 gramos de NaOH), con vigorosa agitación. La mezcla fué caldeada a 85°C y mantenida a 85°C durante una hora. La suspensión fué entonces enfriada rápidamente en un volumen igual de agua fría, y luego lavada y filtrada concienzudamente para eliminar las sales solubles. La torta de filtro lavada fué repulpada y diluída a 100 g/l de TiO_2 .

De la solución final de titanio se tomaron 2000 ml, preparados de manera semejante a la descrita en el ejemplo 1 y que contenían 242 gramos de TiO_2 por litro, se calentaron a 55°C, y a esta solución se le añadieron 24,2 gramos de núcleos preparados exteriormente. La mezcla fué caldeada hasta la ebullición, y hervida durante 3 horas para hidrolizar y precipitar el contenido de titanio en forma de hidrato final. El hidrato final fué filtrado, lavado y blanqueado de la manera normal, y tenía una velocidad de filtración de 1,15 gramos de TiO_2 por segundo.

El pigmento de TiO_2 obtenido de este hidrato final tenía propiedades semejantes a las del obtenido en el ejemplo 1.

283166

Ejemplo 3



En este ejemplo se preparó un pigmento de dióxido de titanio utilizando el método comercial ya conocido arriba indicado; la operación se hizo como control para efectuar una comparación entre el pigmento hecho en el ejemplo 1, por el procedimiento de la presente invención, y un pigmento producido por el método ya conocido, anterior a este invento. El pigmento anterior a este invento se preparó del siguiente modo:

Se tomó una porción o partida de la misma mena utilizada en el ejemplo 1, y se puso en digestión con ácido sulfúrico concentrado, de la misma manera indicada en el ejemplo 1, salvo en que se añadieron también 4 partes de trióxido de antimonio a la mezcla de mena y ácido, para tener el antimonio presente durante una etapa sucesiva de clarificación. La torta de digestión formada fué disuelta de igual manera, el contenido de hierro se redujo con hierro en polvo, y el análisis de la solución dió esencialmente la misma composición indicada en el ejemplo 1.

La solución fué luego clarificada mediante adición de 20 partes de hidrosulfuro sódico y 4,5 partes de cola, y los flóculos de sulfuro de antimonio formados se dejaron sedimentar durante toda la noche a 50° - 60°C para eliminar los lodos y materia en suspensión que había en la solución. Esta solución clarificada se dejó luego enfriar a 18°C para cristalizar en forma de caparrosa verde la mayor parte del contenido de hierro. Después de la filtración, la solución cristalizada dió al análisis la composición siguiente:



solución de sulfato de titanio clarificada y cristalizada (control)

| | | |
|---|--|---------------|
| | Ti ⁺³ (como TiO ₂) | 1,7 g/l |
| | TiO ₂ | 154 g/l |
| | H ₂ SO ₄ | 255 g/l |
| 5 | FeSO ₄ | 143 g/l |
| | H ₂ SO ₄ /TiO ₂ | 1,66 |
| | FeSO ₄ /TiO ₂ | 0,93 |
| | Densidad | 1,420 a 60°C. |

Después de retirar la caperrosa verde cristalizada, se ajustó la relación de ácido de la solución a 2,00, y la concentración de la solución a un contenido de 240 gramos de TiO₂ por litro.

La solución dió al análisis lo siguiente:

Solución cristalizada y concentrada (control)

| | | |
|----|--|--------------|
| 15 | Ti ⁺³ (como TiO ₂) | 2,5 g/l |
| | TiO ₂ | 240 g/l |
| | H ₂ SO ₄ | 483 g/l |
| | FeSO ₄ | 229 g/l |
| | H ₂ SO ₄ /TiO ₂ | 2,0 |
| 20 | FeSO ₄ /TiO ₂ | 0,95 |
| | Densidad | 1,646 a 60°C |

De esta solución se tomaron 2080 ml y se hidrolizaron mediante caldeo a 96°C y adición a 520 ml de agua calentada a 96°C. La solución se echó en el agua a razón de 122 ml por minuto. Al cabo de los 17 minutos de tiempo de adición, se calentó la mezcla a la ebullición y se hizo hervir durante tres horas. El hidrato de titanio formado se filtró y lavó con agua acidulada. El hidrato dió una velocidad de filtración de 0,55 gramos de TiO₂ por segundo. El hidruro lavado fué a continua-

5 ción blanqueado, filtrado, tratado con un sol promo-
tor de rutilo y agentes de acondicionamiento, calci-
nado y molido en húmedo, de la misma manera que el
descrito en el ejemplo 1. El producto obtenido era
10 un pigmento de dióxido de titanio de calidad comer-
cial. El brillo del color, medido por la reflectan-
cia porcentual, y las proporciones de V y Cr presen-
tes en el pigmento se registran en la tabla 1, Con-
de son comparados con los resultados obtenidos para
15 el pigmento preparado en el ejemplo 1. Como se verá,
el pigmento producido mediante el método del ejemplo
1 tiene un mayor índice porcentual de reflectancia
y menor proporción de impurezas degradantes del co-
lor, como V y Cr, que el pigmento fabricado por el
procedimiento comercial anterior a esta invención.

TABLA 1
Propiedades del pigmento de TiO₂

| | <u>Ejemplo 1</u> | <u>Ejemplo 3 (control)</u> |
|---------------------|------------------|----------------------------|
| <u>Reflectancia</u> | 95,8% | 92,0% |
| <u>Impurezas:</u> | | |
| V | 1,6 ppm | 3,4 ppm |
| Cr | 1,4 ppm | 2,9 ppm |

Ejemplo 4

25 Se preparó una solución de sulfato de titanio a
base de una mena distinta que contenía cantidades re-
lativamente altas de cromo, poniendo en digestión la
mena con ácido sulfúrico concentrado, y disolviendo
la torta de digestión en agua, utilizando esencialmen-
30 te el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1.

La solución dió al análisis lo siguiente:



Solución inicial de sulfato de titanio

| | | |
|----|--|--------------|
| | Ti ⁺³ (como TiO ₂) | 3 g/l |
| | TiO ₂ | 146 g/l |
| 5 | FeSO ₄ | 322 g/l |
| | H ₂ SO ₄ | 292 g/l |
| | H ₂ SO ₄ /TiO ₂ | 2,0 |
| | FeSO ₄ /TiO ₂ | 2,2 |
| | Densidad | 1,550 a 60°C |
| 10 | Lodos y materia sólida | 136,0 g/l |

De esta solución se tomaron 3000 ml y se calentaron a 96°C, echándolos en 1500 ml de agua calentada a 96°C, a razón de 100 ml por minuto, formándose "in situ" núcleos de titanio al ir echando la solución en el agua. La solución fué luego caldeada hasta la ebullición y hervida durante 1,5 horas hasta formar un hidrato de titanio inicial, de rápida filtración, que fué filtrado y lavado con agua acidulada caliente para eliminar las impurezas disueltas, siendo la velocidad de filtración del hidrato inicial de 1,17 gramo de TiO₂ por segundo, aun conteniendo los residuos sin disolver de la reacción de digestión. El hidrato lavado fué filtrado, y la torta de filtración inicial resultante contenía 51,16 de materia sólida y el siguiente contenido de impurezas degradantes del color:

Impurezas degradantes del color en la torta de filtración inicial

| | |
|----|---------|
| V | 54 ppm |
| Cr | 339 ppm |

14 FEB



La torta de filtración inicial lavada, fué caldea-
 da a 160°C durante 20 horas, para elevar el contenido
 de materia sólida del 51,1% al 86,4%. La torta se pu-
 so luego en digestión con ácido sulfúrico concentrado,
 5 obteniéndose una torta final de digestión que se disol-
 vió en una determinada cantidad de agua hasta dar una
 solución concentrada de TiO_2 , realizándose las etapas
 de digestión y disolución de manera similar a la des-
 crita en el ejemplo 1. La solución final de sulfatos
 10 resultante se filtró luego para eliminar la materia
 sin disolver, y dió al análisis lo siguiente:

Solución final de sulfato de titanio

| | | |
|----|-----------------|--------------|
| | TiO_2 | 249 g/l |
| 15 | H_2SO_4 | 547 g/l |
| | H_2SO_4/TiO_2 | 2,2 |
| | Densidad | 1,487 a 60°C |

De esta solución final de sulfato filtrada se
 20 tomaron 3200 ml y se calentaron a 96°C, echándolos
 en 800 ml de agua caldeada a 96°C. La velocidad de
 adición fué de 200 ml por minuto. Al cabo de 16 minu-
 tos se calentó la mezcla hasta la ebullición y se hir-
 vió durante 3 horas para formar y precipitar el hidra-
 to de titanio final. Después de enfriado, el hidrato
 25 final fué filtrado y lavado con 4 litros de agua aci-
 dulada caliente. El hidrato filtrado contenía 32,4%
 de materia sólida.

El hidrato final fué luego blanqueado y lavado
 de igual manera que el descrito en el ejemplo 1, y el
 30 análisis dió las siguientes proporciones de impurezas

degradantes del color, basadas en TiO_2 :



Impurezas degradantes del color en el hidrato final

| | | |
|---|----|---------|
| | V | 2,1 ppm |
| 5 | Cr | 1,0 ppm |

El hidrato de titanio final fué luego tratado conforme al procedimiento descrito en el ejemplo 1 hasta obtener un pigmento semejante al producido en el ejemplo 1.

10

Ejemplo 5

Se preparó un pigmento de dióxido de titanio utilizando la mena descrita en el ejemplo 4 y el procedimiento comercial ya conocido descrito en el ejemplo 3, a fin de obtener un control de comparación de los resultados del ejemplo 4 con los obtenidos usando un método comercial anterior a este invento.

15

La mena molida fué puesta en digestión con ácido sulfúrico concentrado, la torta de digestión se disolvió en agua, y la solución obtenida fué clarificada con sulfuro de antimonio y cola. La solución clarificada fué cristalizada a fin de eliminar la mayor parte del contenido de hierro en forma de caparrosa verde, y luego concentrada hasta obtener una solución de titanio con una concentración de 249 gramos de TiO_2 por litro. Esta solución fué luego hidrolizada con arreglo al proceso de hidrólisis descrito en el ejemplo 3, y el hidrato obtenido fué filtrado y lavado con agua acidulada.

20

25

30

El hidrato lavado fué luego blanqueado y filtra-



do y, al ser analizado, dió las siguientes proporciones de impurezas degradantes del color, basadas en el TiO_2 :

5 Impurezas degradantes del color en el hidrato (control)

| | |
|----|--------|
| V | 12 ppm |
| Cr | 23 ppm |

El hidrato de titanio blanqueado y lavado se sometió luego a tratamiento hasta obtener un pigmento de dióxido de titanio, por el método descrito en el ejemplo 1. El pigmento producido fué inferior al producido en el ejemplo 4, como se refleja en los resultados que se indican en la tabla 2.

15 TABLA 2
Propiedades del pigmento de TiO_2

| <u>Impurezas</u> | <u>Ejemplo 4</u> | <u>Ejemplo 5 (control)</u> |
|------------------|------------------|----------------------------|
| V | 2,1 ppm | 12 ppm |
| Cr | 1,0 ppm | 23 ppm |

20 Ejemplo 6

Se preparó una solución de sulfato de titanio a base de un concentrado de titanio con poco contenido de hierro y mucho de vanadio, poniendo en digestión al concentrado en ácido sulfúrico de alta concentración hasta obtener una torta de digestión inicial, y disolviendo la torta de digestión en una determinada cantidad de agua, a base de esencialmente el mismo

procedimiento descrito en el ejemplo 1.



La solución dió al análisis lo siguiente:

Solución de sulfato de titanio inicial

| | | |
|----|--|--------------|
| 5 | Ti ⁺³ | 2 g/l |
| | TiO ₂ | 170 g/l |
| | FeSO ₄ | 68 g/l |
| | H ₂ SO ₄ | 323 g/l |
| | H ₂ SO ₄ /TiO ₂ | 1,9 |
| 10 | FeSO ₄ /TiO ₂ | 0,4 |
| | Densidad | 1,501 a 60°C |

De esta solución de digestión se tomaron 2700 ml y se calentaron a 96°C, echándolos gota a gota en 1350 ml de agua caldeada a 96°C, a razón de 90 ml por minuto. La solución se hirvió luego durante 1,0 hora, formándose en este tiempo un hidrato de titanio inicial que se separó de la solución por precipitación. Este hidrato contenía los lodos y residuos sin disolver de la operación de digestión, pero a pesar de ello filtró rápidamente. El hidrato inicial lavado fué luego filtrado, y la torta de filtración contenía 49,2% de materia sólida y dió las proporciones siguientes de impurezas degradantes del color:

Impurezas degradantes del color en la torta de filtración inicial

| | | |
|----|----|---------|
| 25 | V | 387 ppm |
| | Cr | 103 ppm |

La torta de filtración inicial fué luego secada a 160°C-170°C durante 18 horas, tiempo en el cual el contenido de materia sólida aumentó a 85,7%. De esta

14-063

torta inicial se tomaron 1437 gramos, equivalentes a 1230 gramos de TiO_2 , y se echaron lentamente en 2210 gramos de ácido sulfúrico al 97,2% ($H_2SO_4/TiO_2 = 1,8$) con agitación, y la mezcla fué caldeada a 180°C. La masa de digestión fué luego curada durante 2 horas a 170°C, hasta formar una torta sólida de digestión. De esta torta se tomaron entonces 3254 gramos y se disolvieron en 2300 ml de agua hasta obtener una solución concentrada de TiO_2 , que fué puesta en agitación durante 1,5 horas, después de lo cual la solución fué filtrada para eliminar todo residuo sin disolver. La solución final de sulfato filtrada dió el siguiente análisis:

Solución de sulfato final

| | | |
|----|-----------------|--------------|
| 15 | TiO_2 | 255 g/l |
| | H_2SO_4 | 560 g/l |
| | H_2SO_4/TiO_2 | 2,2 |
| | Densidad | 1,537 a 60°C |

De esta solución de sulfato final se calentaron 2900 ml a 96°C y se echaron en 720 ml de agua caldeada a 96°C. La velocidad de adición fué de 182 ml por minuto. Al cabo de 16 minutos de adición la mezcla fué caldeada y hervida durante 3 horas. La solución fué luego enfriada a 90°C, y el contenido de titanio hidrolizado fué filtrado y lavado con 8 litros de agua acidulada caliente. El hidrato contenía 37,3% de materia sólida.

El hidrato lavado fué luego blanqueado a 20% de materia sólida en ácido sulfúrico al 10%, durante 1

280166

hora a 80°C. Como agente reductor se utilizó aluminio en polvo, siendo la cantidad de aluminio en polvo empleada de 0,15 a base de TiO₂. El hidrato filtrado, lavado y blanqueado, contenía las siguientes proporciones de impurezas degradantes del color:

Impurezas degradantes del color en el hidrato final

| | |
|----|---------|
| V | 5,1 ppm |
| Cr | 1,5 ppm |

El hidrato blanqueado y lavado fué luego tratado como en el ejemplo 1, obteniéndose un pigmento de dióxido de titanio que tenía propiedades semejantes a las del pigmento producido en el ejemplo 1.

Ejemplo 7

Utilizando el mismo concentrado de titanio del ejemplo 6, se hizo una operación con el método comercial anterior a esta invención, para producir un pigmento a comparar con el pigmento obtenido en el ejemplo 6.

El concentrado de titanio fué puesto en digestión con ácido sulfúrico, clarificándose luego la solución obtenida. Esta dió al análisis la composición siguiente:

Solución de sulfato de titanio clarificada (control)

| | |
|--|---------------|
| Ti ⁺³ (como TiO ₂) | 2 g/l |
| TiO ₂ | 136 g/l |
| H ₂ SO ₄ | 250 g/l |
| H ₂ SO ₄ /TiO ₂ | 1,84 |
| Densidad | ,1,425 a 60°C |



14 FEB

Esta solución fué concentrada a 228 gramos de TiO_2 por litro, y tenía una densidad de 1,642 a 60°C.

De esta solución se tomaron 3500 ml y se caldea-
ron a 96°C, echándolos luego en 388 ml de agua calien-
5 te a 96°C, a razón de 219 ml por minuto. Al cabo de
un tiempo de adición de 16 minutos se calentó la mez-
cla hasta la ebullición y se hirvió durante 3 horas,
para hidratar y precipitar el contenido de titanio
en forma de hidrato, que fué luego filtrado, lavado
10 y blanqueado de la manera usual. El hidrato blanquea-
do se sometió luego a tratamiento como en el ejemplo
1, hasta obtener un pigmento de dióxido de titanio.
Como se indica en la tabla 3, el pigmento producido
resultó inferior al obtenido en el ejemplo 6.

15

TABLA 3

Propiedades del pigmento de TiO_2

| | <u>Ejemplo 6</u> | <u>Ejemplo 7 (control)</u> |
|---------------------|------------------|----------------------------|
| <u>Reflectancia</u> | 93,3% | 91,8% |
| <u>Impurezas:</u> | | |
| V | 5,1 ppm | 18,0 ppm |
| Cr | 1,5 ppm | 4,4 ppm |

20

25

30

Por la descripción que antecede y los ejemplos
presentados resulta evidente que los pigmentos de dióxi-
do de titanio preparados mediante el procedimiento per-
feccionado de esta invención tienen índices de brillo
de color superiores a los de los pigmentos producidos
por los métodos usuales ya conocidos, y contienen en
menor proporción impurezas degradantes del color, ta-
les como vanadio y cromo, siendo por tanto de pureza



relativamente elevada.

5 El procedimiento de la presente invención es sencillo y económico de emplear, y puede caracterizarse como un método en dos etapas en el cual una solución
10 inicial de sulfato de titanio que contiene sulfato de hierro, lodos e impurezas sin disolver, y TiO_2 en poca concentración, es hidrolizada hasta obtener un hidrato inicial basto de rápida filtración, de 40-60% de materia sólida y alta conversión de TiO_2 , el cual
15 es filtrado para eliminar las impurezas disueltas, y a continuación redisolto, filtrado e hidrolizado hasta obtener un hidrato final de gran pureza, siendo este último lavado, blanqueado, tratado y calcinado a continuación, obteniéndose un pigmento de TiO_2 de gran pureza y brillo de color.

Si bien esta invención se ha descrito e ilustrado mediante los ejemplos indicados, no se tiene la intención de limitarla estrictamente a ellos, pudiendo emplearse otras modificaciones y variantes dentro
20 del ámbito definido por las reivindicaciones que siguen.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 14 de septiembre de 1961, bajo el N° 137.993, se acoge a los beneficios
25 del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

280166

14 FEB



- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se pre
sentan para que sean objeto de esta Patente de Inven-
ción en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para producir un pigmento de
 TiO_2 a partir de materiales titaníferos digiriendo el
material titanífero en ácido sulfúrico concentrado pa-
ra formar una torta de digestión y disolviendo la tor-
ta de digestión en medios acuosos para producir una so-
lución de sulfato de titanio, caracterizado porque la
relación de la torta de digestión a los medios acuo-
sos se ajusta de manera que se obtenga una solución
inicial de sulfato de titanio con 80 a 180 gramos de
 TiO_2 por litro, cuya solución se hidroliza para preci-
pitar de ella un hidrato de titanio inicial de filtra-
ción rápida, siendo deslicuado el hidrato de titanio
inicial para producir una torta de filtro inicial que
tiene por lo menos 40% de sólidos aproximadamente, se
digiere la torta de filtro en ácido sulfúrico concen-
trado en la relación de 1,3 a 2,5 partes en peso de
ácido sulfúrico por cada parte en peso de TiO_2 de la
torta de filtro para formar una torta de digestión fi-
nal, se disuelve la torta de digestión final en medios
acuoso para producir una solución final de sulfato de
titanio con 200 a 300 gramos de TiO_2 por litro, se hi-
droliza la solución final de sulfato de titanio para
precipitar un hidrato de titanio final substancialmen-
te exento de impurezas degradadoras de color y luego

se separa el hidrato de titanio final y se le trata de la manera conocida para obtener un pigmento de TiO_2 .

5 2.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque la relación de la torta de digestión inicial a los medios acuosos, se ajusta para dar a la solución inicial de sulfato de titanio un peso específico de 1,15 a 1,70.

10 3.- Un procedimiento según los puntos 1 ó 2, caracterizado porque la torta de filtro inicial se somete a un tratamiento de secado para elevar el contenido de sólidos a 80-90% antes de ser digerida.

15 4.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la torta de filtro inicial, después de secarla, se digiere con ácido sulfúrico de una concentración de 80% a 90%.

20 5.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la relación de la torta de digestión final a los medios acuosos se ajusta para que dé a la solución final de sulfato de titanio un peso específico de 1,4 a 1,7.

25 6.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la solución inicial de sulfato de titanio se hidroliza por calentamiento de la solución a 50°-100°C y añadiendo la solución calentada a una velocidad predeterminada a agua que tiene una temperatura de 50°-100°C en la relación de 1,0-2,3 partes en volumen de solución calentada por una parte en volumen de agua calentada.

30 7.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque la solución final

14 FEB



5 do sulfato de titanio se hidroliza calentando la solu-
ción a 90-100°C y añadiendo la solución calentada a
una velocidad predeterminada a agua que tiene una tem-
peratura de 90-100°C en la relación de 5-19 partes en
volumen de solución calentada por una parte en volumen
de agua calentada.

10 8.- Un procedimiento según cualquiera de los pun-
tos anteriores caracterizado porque las soluciones de
sulfato de titanio se filtran antes de ser hidroliza-
das.

9.- Un procedimiento para producir un pigmento de
dióxido de titanio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y con los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de treinta y tres hojas, escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 FEB. 1963

P. A.
Alberto de Eizaburu
Por Poder

280166

PPR