

P- 26.846

Nº 64.956  
U.S. Serial Nº 281.789  
Case 9564 - F.

25 MAY 1964  
299996



2999966

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 19 de Mayo de 1.964, con el Nº 299.996

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Midland, Michigan, Estados Unidos de América, por:

UN METODO PARA PREPARAR UN PRODUCTO DE DIOXIDO DE TITANIO"

=====

5 Este invento se refiere a la preparación de un dióxido de titanio de calidad de pigmento. Mas particularmente al presente invento concierne a un nuevo producto de dióxido de titanio que tiene excelentes resistencias a la coloración y blancura, que tiene también tamaño uniforme de partículas; y a un método para preparar este producto a partir de soluciones acuosas de tetracloruro de titanio.

10 El presente invento, comprende así una calidad de pigmento de dióxido de titanio cristalino y acicular, caracterizado porque tiene un diámetro transversal desde



0,05 a 0,2 micrones, una longitud de 0,3 a 0,8 micrones, y la relación de longitud a diámetro transversal está entre 3 y 8.

El invento comprende también un método para preparar un producto de dióxido de titanio cristalino y acicular de calidad de pigmento, caracterizado por que: (a) se mezcla una suspensión coloidal acuosa de dióxido de titanio, que forma núcleos de partículas de siembra, con una solución ácida de cloruro de titanio, que tiene una relación mínima cloruro/titanio de 4, una relación mínima hidrogenion/titanio de 4, y una concentración de titanio entre 50 y 85 g. por litro, proporcionando dicha suspensión coloidal entre el 4 y el 10% en peso de las cantidades de titanio en la mezcla resultante, y siendo preparada dicha suspensión coloidal calentando una solución acuosa de cloruro de titanio que tiene una relación cloruro/titanio entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 4, un pH entre 0,3 y 0,7 y una concentración de titanio entre 8 y 30 g. por litro; (b) se calienta dicha mezcla para hidrolizar el cloruro de titanio presente en ella y precipitar las cantidades de titanio; (c) se separan dichas cantidades de titanio precipitadas de la mezcla de reacción; y (d) se calcina el precipitado a una temperatura entre 700 y 900°C. durante un periodo entre 0,5 y 6 horas, para preparar así dicho producto de dióxido de titanio acicular y cristalino.

Preferiblemente las partículas tienen un diámetro transversal de aproximadamente 0,1 micrones y una relación entre longitud y diámetro transversal entre aproximadamente 4 y aproximadamente 6.



A causa de su constitución y configuración cristalina, específicas y únicas, este producto nuevo de dióxido de titanio muestra una excelente resistencia a la coloración y un poder de cubrición superior al que se obtiene con pigmentos de dióxido de titanio producidos hasta ahora a partir de fuentes de cloruro de titanio.

La nueva concentración en  $TiO_2$  del presente invento se prepara convenientemente como sigue: Se añade una suspensión coloidal de dióxido de titanio en un medio acuoso, citada seguidamente como "siembra", y preparada a partir de una solución que tiene una baja relación cloruro/titanio, a una solución acuosa referida seguidamente, como "solución madre", que tiene una alta relación cloruro/titanio, y se hidroliza la mezcla resultante para precipitar un producto de dióxido de titanio. Se separa este producto de la mezcla de reacción y se convierte, por calentamiento, en el presente nuevo pigmento acicular de dióxido de titanio que tiene resistencia a la coloración y poder de cubrición altos.

En la actual practica, el reactivo que forma nucleos de dióxido de titanio, es decir, la siembra, se prepara a partir de una solución acuosa de tetracloruro de titanio que tiene una relación molar cloruro/titanio entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 4, preferiblemente entre aproximadamente 1,6 y aproximadamente 2,3, un pH entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,7, y una concentración de titanio (expresada como Ti) equivalente a 8-30 g. por litro, preferiblemente entre 8 y 15 g por litro. (El término "titanio", tal como se usa aquí, indica titanio en un estado oxidado y no en el estado metálico



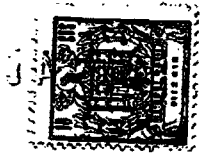
5 elemental). Se calienta la solución a una temperatura entre aproximadamente 60 y 80°C, durante un periodo de aproximadamente 4 a 15 minutos a mas y preferiblemente a una temperatura entre aproximadamente 65 y 75°C. durante 5 minutos aproximadamente, con lo que precipita de aquella una suspensión coloidal o-palescente, colorada de azul, de particulas de dióxido de titanio que tienen un diámetro entre aproximadamente 0,01 y 0,03 micrones.

10 Se añade una cantidad del material de siembra suficiente para proporcionar una concentración de titanio de aproximadamente 4 a 10% en peso, y preferiblemente entre aproximadamente 6 y 8% en peso de las cantidades de titanio en la mezcla final de reacción, a una solución madre que tiene una relación minima cloruro/titanio, basada en  
 15 equivalentes molares, de 4 y preferiblemente mayor de 4, una relación hidrogena (H<sup>+</sup>) titanio de al menos 4 y una concentración de titanio (expresada como Ti) equivalente a aproximadamente 30-50 g. por litro y preferiblemente entre 30 y 45 g. por litro aproximadamente.

20 La mezcla de reacción resultante contiene una relación HCl/ti (sobre una base de equivalentes molares) entre aproximadamente 7 y 10 o mas; esta relación oscila preferiblemente entre aproximadamente 8 y 9.

25 Se calienta la mezcla para hidrolizar los cloruros de titanio que tengan una estructura cristalina de rutilio. Resulta una hidrolisis satisfactoria calentando, por ejemplo, la mezcla reaccionante a aproximadamente 100°C y una atmosfera de presión. Sin embargo se ha encontrado inesperadamente que si la reacción de hidrolisis se desarrolla a mayores temperaturas y presiones, el producto  
 30 de oxido de titanio precipitado resultante, bajo subsi-

299996



5 guiente calcinación, exhibe una resistencia a la coloración infrecuentemente alta. Por ejemplo, hidrolizando mezclas de siembra-solución madre de tetracloruro de titanio, citadas anteriormente, en un reactor sometible a presión, a una temperatura de 190°C. aproximadamente y presión autógena, se encontró que el producto de dióxido de titanio, subsiguientemente calcinado, exhibía reproduciblemente resistencias a la coloración por encima de 2.000.

10 Después de la precipitación del producto de dióxido de titanio por la reacción de hidrolisis, se separa este material de la mezcla de reacción, por filtración o centrifugación y se lava.

15 Se calcina el producto precipitado a una temperatura entre 700 y 900°C aproximadamente, durante un periodo de tiempo entre 0,5 y 6 horas aproximadamente, y preferiblemente entre 800 y 850°C aproximadamente durante una hora aproximadamente, para preparar el nuevo pigmento de dióxido de titanio acicular del presente invento.

20 Se pueden preparar la siembra y la solución de tetracloruro de titanio, utilizadas para preparar el presente nuevo producto, a partir de una variedad de materiales de origen. Como ilustración: se puede introducir en agua  $TiCl_4$  obtenido por cloración directa de materiales que contengan titanio, y ajustar el pH de la solución por adiciones de bases, tales como NaOH o KOH o amoniac.

25 Convenientemente, sin embargo, se emplea, para la eliminación de hierro, la solución de  $TiCl_4$  en líquido de lixiviación sustancialmente libre de hierro, resultante de la disolución en ácido clorhídrico de un material

299990



titanífero con subsiguiente extracción de disolvente.

El refinado ácido de tetracloruro de titanio, obtenido en este proceso, no solamente es una excelente solución madre de cloruro de titanio de alta pureza, sino que asimismo proporciona una deseable solución de origen para la preparación de la siembra.

Como ilustración, el calentar el refinado bajo presión reducida, por ejemplo, para eliminar el exceso de  $\text{ClH}$ , proporciona la relación predeterminada  $\text{Cl}^-/\text{Ti}$  requerida para la preparación de siembra. La solución así concentrada se diluye hasta el campo apropiado de concentración de  $\text{Ti}$  con o sin neutralización adicional. Tales soluciones, cuando se utilizan para la producción de la siembra, dan una precipitación de sólidos no perjudicial ni indeseable y proporciona una excelente y uniforme suspensión coloidal de núcleos de siembra.

El nuevo producto  $\text{TiO}_2$  producido a partir de esta solución refinada utilizando siembra preparada también a partir de este mismo material es de buena calidad y resistencia a la coloración. Sin embargo, si se desea, para asegurar incluso un mayor grado de "blancura" y brillo en el producto calcinado final, se puede filtrar el líquido de lixiviación antes de la utilización para eliminar cualesquiera partículas finas de residuos de mineral, que puedan permanecer en él por ejemplo.

Adicionalmente, se puede lavar este líquido de lixiviación con un disolvente volátil, tal como por ejemplo pentano, antes de utilizarlo en el presente proceso. Siguiendo tales procedimientos de manipulación, junto con lavar enteramente el producto precipitado y utilizar

299996



5 siembra preparada a partir del refinado ácido que contiene titanio descrito directamente anteriormente, se proporciona consistentemente pigmento blanco calcinado de dióxido de titanio que tiene resistencias a la coloración de 1700 y mayores.

10 Tal como se produce, el nuevo producto es aplicable directamente para su utilización como pigmento en pinturas de base de agua, (latex). Para utilizar en pinturas de base de aceite, esmaltes al horno, y para la pigmentación de plásticos, por ejemplo, el presente producto de  $TiO_2$  puede ser recubierto con alúmina y/o sílice tal como se practica comúnmente en la técnica.

15 Aunque se prefiere una solución sustancialmente libre de hierro para preparar el presente producto de  $TiO_2$ , puede resultar un pigmento satisfactorio incluso aunque esté presente algo de hierro en los materiales reaccionantes.

Los ejemplos siguientes ilustran el presente invento:

20 Ejemplo 1; Se molió un material de ilmenita (Fe= 12,1% de Ti= 23,4%) hasta que paso el 95% a través de un tamiz U.S. Standard de 200 mallas. Se trató el mineral con un exceso aproximadamente de 4 moles, basado sobre el equivalente estequiométrico de cantidades de metal soluble en ácido en la relación mineral/ácido, de ácido  
25 clorhídrico 9 molar, bajo condiciones controladas manteniéndose mientras una temperatura máxima de 80°C aproximadamente. Se agitó la suspensión ácida inicial durante 3 horas aproximadamente después de cuyo espacio de tiempo  
30 solamente permanecio una pequeña cantidad de residuo inso-

299996



luble. Se separó este residuo de la solución acuosa y se mezcló la solución ácida con una solución de 50 volúmenes por cien de fosfato de tributilo en tolueno (1,9 molar) y se agitó entonces la mezcla durante 10 minutos aproximadamente. Después de este periodo de tiempo, se dejaron separarse las capas orgánicas, y de ácido acuoso, y se decantó desde el sistema de dos fases la capa superior orgánica que contenía sustancialmente todo el hierro. La fase ácida acuosa resultante contenía aproximadamente 45 g. de titanio por litro y menos que 0,01 g por litro de hierro aproximadamente.

Se evaporó una parte de la solución ácida refinada de cloruro de titanio con eliminación de  $\text{ClH}$ , para dar una concentración de titanio de aproximadamente 270 g. por litro, siendo aproximadamente 9,4 molar en cloruro y aproximadamente  $7 \frac{1}{2}$  molar en hidrógeno. La solución resultante tenía una relación molar  $\text{Cl/Ti}$  de aproximadamente 1,7 y un pH de 0,5 aproximadamente. Se diluyó la solución para proporcionar una solución de siembra que contenía aproximadamente 15 g. de titanio por litro. Se hirvieron aproximadamente 100 ml. de la solución de siembra, a  $85^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, durante 7 minutos aproximadamente. Durante este periodo de tiempo precipitó aproximadamente el 83% del titanio, como núcleos sustancialmente uniformes de óxidos de titanio, que tenían diámetros entre 0,01 y 0,03 micrones aproximadamente. La suspensión coloidal resultante era de color azul, turbia y exhibía opalescencia. Se añadieron aproximadamente 20 ml. del producto de siembra precipitado a 100 ml de un líquido de lixiviación extraído, sustancialmente libre de

299996



hierro, que contenia aproximadamente 44 g de titanio por litro y que era aproximadamente 8,2 molar en cloruro. La mezcla de reacción resultante se calentó hasta 100°C aproximadamente, a la presión atmosférica, para hidrolizar el cloruro de titanio y precipitar el producto de óxido de titanio. El precipitado resultante se separó de la mezcla de reacción, se lavó subsiguientemente y se calcinó en un crisol cubierto durante una hora a 850°C aproximadamente.

5

Se encontró que el producto calcinado consistia en partículas, semejantes a agujas sustancialmente uniformes, que tenían un diámetro transversal de 0,1 a 0,2 micrones aproximadamente y una longitud de 0,4 a 0,8 micrones aproximadamente. Además la relación entre la longitud y el diámetro transversal de las partículas era de aproximadamente 4.

10

15

Se examinó el producto calcinado en cuanto a resistencia a la coloración utilizando un método de Reynolds modificado de comparación de resistencia a la coloración. Este método asigna a un material dado un número que es su poder de blanqueo, es decir la medida de la capacidad del producto para blanquear una cantidad standard de color azul relativa a un pigmento standard. En el ensayo Reynolds convencional, el pigmento standard es Tironox B con una resistencia a la coloración de 390. En el ensayo presente se utilizó como Standard un pigmento DuPont R510 que tenía una resistencia a la coloración de 1600. El producto de dióxido de titanio del presente ejemplo mostró una resistencia a la coloración de 1800 aproximadamente.

20

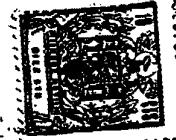
25

30



La preparación del producto se repitió dos veces  
mas utilizando los mismos materiales y procedimientos,  
con la excepción de que el periodo de hervido para la pre-  
paración de siembra era respectivamente de 10 y 14 minu-  
5 tos, para cada uno de los dos últimos ensayos. El pro-  
ducto resultante semejante a agujas, observado bajo el  
microscopio electrónico, tenía sustancialmente el mismo  
tamaño y forma que se han indicado anteriormente. Las  
resistencias a la coloración de los productos calcina-  
10 dos se encontraron que eran aproximadamente 1850 y 1900,  
respectivamente.

Ejemplo 2: Se encontró que un líquido de lixivia-  
ción evaporado con titanio, obtenido por acidulación con  
clorhídrico, y extracción de disolventes, de un material de  
15 origen titanífero, preparado de acuerdo con el procedimien-  
to general descrito en el ejemplo 1, contenía aproxima-  
damente 234 g. de titanio por litro y era aproximadamente  
9,14 molar en cloruro. Se evaporó una muestra de esta so-  
lución por eliminación de ClH para proporcionar una rela-  
20 ción  $Cl^-/Ti$  de 1,9. Se añadió hidróxido calcico para dar  
una relación teórica  $H^+/Ti$  de 0,94 y se ajustó la concen-  
tración de titanio a 25 g de titanio por litro. Se ce-  
lentó esta solución durante 10 minutos aproximadamente  
a 85°C, y se produjo una suspensión coloidal coloreada  
25 de azul, opalescente, sin precipitación masiva. La sus-  
pensión de siembra acuosa resultante mostró un valor de  
pH de 0,3 aproximadamente. Se añadió esta siembra a una  
solución refinada ácida, sustancialmente libre de hierro,  
(solución madre) que contenía aproximadamente 44 g de ti-  
30 tanio por litro y que era 8,2 molar en cloruro. La can-



5      tidad de siembra en el refinado era tal que la siembra proporcionaba aproximadamente el 7% del  $TiO_2$  total en la mezcla de reacción resultante. Hidrolisis, separación del producto de  $TiO_2$  precipitado, lavado y calcinación, tal como se describe de acuerdo con el procedimiento indicado en el ejemplo 1, dieron un pigmento de dióxido de titanio sustancialmente del mismo tamaño y forma de partículas que el que se indicó para el producto del ejemplo 1.

10            Ejemplo 3: Se añadieron 3,4 ml de una siembra que contenía 15 g de titanio por litro, preparada diluyendo un líquido de lixiviación libre de hierro, evacuado a baja presión, de manera similar a la descrita en el ejemplo precedente, a 25 ml de un líquido de lixiviación  
15      libre de hierro en una ampolla de vidrio. Se cerró la ampolla y se colocó en una bombona. Se calentó esta bombona a  $190^{\circ}C$  y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas aproximadamente mientras era agitada adelante y  
20      otras continuamente. Después de este periodo, se filtró el producto precipitado, se lavó y se calcinó a  $850^{\circ}C$ . aproximadamente, durante una hora. La investigación con el microscopio electrónico indicó que el producto resultante, semejante a agujas, de dióxido de titanio era sustancialmente el mismo que el producto descrito en el ejemplo  
25      precedente para la hidrolisis a presión atmosférica excepto en que la relación longitud de partículas a diámetro transversal era aproximadamente de 6. Este nuevo material de pigmento mostró una resistencia a la coloración de 2.100 aproximadamente.

30            De manera similar a la descrita para el anterior



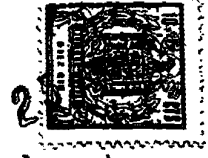
ejemplo, se puede utilizar una solución acuosa de cloruro de titanio, preparada apagando un material de tetracloruro de titanio, producto de electrolisis, como origen de siembra y como solución madre, para preparar el presente producto nuevo acicular de  $TiO_2$  de calidad de pigmento.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 20 de mayo de 1963 bajo el número 281.789, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

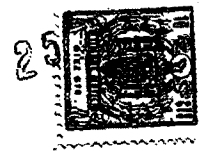
1.- Un método para preparar un producto de dióxido de titanio acicular, cristalino, de calidad de pigmento, caracterizado por que: (a) se mezcla una suspensión coloidal acuosa de dióxido de titanio que forma núcleos de partículas de siembra con una solución de cloruro de titanio ácida que tiene una relación cloruro/titanio mínima de 4, una relación iones hidrógeno/titanio mínima de 4, y una concentración de titanio entre 50 y 85 gramos por litro, proporcionando dicha suspensión coloidal entre 4 y 10% en peso de las cantidades de titanio en la mezcla resultante y siendo preparada dicha suspensión coloidal calentando una solución de cloruro de titanio acuosa que



5 tiene una relación cloruro/titanio entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 4, un pH entre 0,3 y 0,7 y una concentración de titanio entre 8 y 30 gramos por litro; (b) dicha mezcla es calentada para hidrolizar el cloruro de titanio presente en la misma y precipitar las cantidades de titanio; (c) dichas cantidades de titanio precipitadas son separadas de la mezcla de reacción; y (d) el precipitado es calcinado a una temperatura entre 700 y 900°C durante un período entre 0,5 y 6 horas para preparar así dicho producto de dióxido de titanio acicular cristalino.

10 2.- Un método para preparar un producto de dióxido de titanio, acicular, cristalino, de calidad de pigmento, caracterizado porque: (a) una solución de cloruro de titanio acuosa que tiene una relación molar cloruro/titanio entre 1,6 y 2,3, un pH entre 0,3 y 0,7 y una concentración de titanio entre 8 y 15 gramos por litro es calentada a una temperatura entre 60 y 80°C durante un período entre 4 y 15 minutos para preparar así una suspensión coloidal de partículas de dióxido de titanio; (b) una cantidad de dicha suspensión coloidal es añadida a una solución de tetracloruro de titanio que tiene una relación cloruro/titanio de 4 como mínimo, una relación de iones hidrógeno/titanio de 4 como mínimo y una concentración de titanio entre 30 y 50 gramos por litro, tal que dicha siem-  
 15 bra proporciona una concentración de titanio entre 4 y 10% en peso de las cantidades de titanio en la mezcla de reacción resultante; (c) dicha mezcla de reacción es calentada a 100°C para hidrolizar así dicho cloruro de titanio y precipitar el óxido de titanio en él; (d) dicho  
 20 óxido de titanio precipitado es separado de dicha mezcla  
 25  
 30

299996



de reacción; y (e) dicho óxido precipitado es calcinado a una temperatura entre 800 y 850°C durante una hora para producir así dicho dióxido de titanio acicular cristalino.

5

3.- Un método para preparar un producto de dióxido de titanio.

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

10

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 AGO. 1964

P.A.

299996