

314604
24 JUN 1965

P- 29.445

Case T-645



1006

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de TITANIESELLSCHAFT MBH, entidad alemana, establecida en Leverkusen, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MATERIAL GRANULAR DE DIOXIDO DE TITANIO NO PIGMENTARIO"

Este invento se refiere en general a la producción de dióxido de titanio. Mas específicamente, se refiere a un tipo mejorado de dióxido de titanio no pigmentario en forma de gránulos, útil en la industria del vidrio.

5 El dióxido de titanio, es conocido más comunmente y es utilizado extensamente como pigmento para pinturas, y como tal es producido generalmente de forma comercial por el denominado "procedimiento de sulfato", en el que un material tita-
nífero es digerido a temperaturas elevadas con ácido sulfúrico
10 co concentrado para formar una torta porosa que es disuelta,



en agua o ácido débil, con agitación, para formar una solución de sulfatos de titanio y de hierro. Las cantidades de sulfato férrico en la solución son convertidas en sulfato ferroso por adición de chatarra de hierro. La solución es seguidamente clarificada para separar, por sedimentación y filtración, esencialmente todos los materiales sólidos contenidos en la solución, con pérdida mínima de TiO_2 .

Después de la clarificación, las cantidades de hierro ferroso en la solución son cristalizadas para formar caparrosa que es retirada de la solución por filtración. Seguidamente el filtrado es concentrado para separar el exceso de agua, siendo necesarias ambas operaciones para preparar la solución para la hidrólisis.

Se continua la concentración hasta que el peso específico de la solución sea al menos de 1,6 con un contenido en TiO_2 de al menos 220 g. por litro, y preferiblemente de 225-275 g. por litro. La solución concentrada de sulfato de titanio es convertida seguidamente, por hidrólisis, desde el estado soluble al hidrato de titanio insoluble. Así, una cantidad predeterminada de solución concentrada con un contenido en TiO_2 de al menos 220 g. por litro es precalentada a una temperatura de al menos 90°C y es añadida a una velocidad predeterminada, con agitación, al agua sustancialmente a la misma temperatura y en la proporción de 3-19 partes de solución por una parte de agua. Durante una ebullición subsiguiente, el TiO_2 insoluble precipitado forma inicialmente partículas coloidales, que se floculan subsiguientemente para producir un TiO_2 hidrato filtrable que contiene de 30% a 36% de sólidos.

Para satisfacer las exigentes normas establecidas



para las clases comerciales de pigmentos, usualmente se emplean núcleos que se pueden formar "in situ" durante la hidrólisis o se pueden producir separadamente y añadirse a la solución de sulfato de titanio antes de la hidrólisis. Después de la precipitación el hidrato es filtrado, lavado y blanqueado para separar las impurezas, y seguidamente es llevado a tratamiento de precalcinación, es calcinado y acabado de acuerdo con las técnicas bien conocidas en el ramo.

El pigmento de dióxido de titanio acabado, seguidamente citado algunas veces como TiO_2 pigmentario, tendrá un margen de tamaño de partículas entre 0,1 y 1,0 micras, estando la mayor parte de las partículas entre 0,15 y 0,35 micras, y como tal es utilizado de forma especialmente útil en formulaciones de pintura.

Se ha encontrado, sin embargo, que cuando se añade un TiO_2 pigmentario a una carga de vidrio fundido, con objeto de hacer opaco el vidrio o mejorar de otra manera sus propiedades o aspecto, el TiO_2 pigmentario, a causa de su pegajosidad inherente y su tamaño de partículas relativamente fino, tiende a formar floculos grandes en la carga de vidrio fundido que no se funden apropiadamente. De hecho, en la mayor parte de los casos sustancialmente todo el dióxido de titanio añadido a la carga de vidrio desciende hasta el fondo del recipiente y queda como un lodo sinterizado y sin reaccionar dentro del vidrio fundido.

Se han efectuado intentos para superar esta tendencia del TiO_2 pigmentario a flocular en una masa fundida de vidrio utilizando una clase mas grosera de dióxido de titanio; y aunque algunas de las clases mas groseras han sido utilizadas con éxito en fritas cerámicas, estas clases mas groseras



de TiO_2 han resultado desprender polvo tan fuertemente, cuando son introducidas en una carga de vidrio fundido, que resultan no económicas en la industria del vidrio.

Un objeto del presente invento es por esto producir un material de dióxido de titanio no pigmentario, libremente fluyente, que se pueda añadir a una carga de vidrio fundido sin desprender polvo y sin sedimentarse en el fondo de la carga de vidrio. Otro objeto es producir granulos de dióxido de titanio que fundan rápidamente en, y que se dispersen uniformemente dentro de, una carga de vidrio fundido. Este y otros objetos resultarán mas evidentes a partir de la siguiente descripción, mas completa, del presente invento.

En general, este invento considera un material granular de dióxido de titanio no pigmentario capaz de fundir rapidamente en una carga de vidrio fundido sin desprender polvo ni sedimentarse, teniendo dicho material granular un margen de tamaños de grano entre menos de 1680 micras y más de 37 micras, con al menos 75% de mas de 44 micras consistiendo esencialmente dicho material granular en partículas de dióxido de titanio aglomeradas, teniendo dichas partículas un margen de tamaño individual entre aproximadamente 0,05 y 0,15 micras, la mayor parte de las cuales están entre 0,07 y 0,1 micras, teniendo dicho material una densidad aparente que cae dentro del margen de 0,8 a 1,7 g. por cm^3 , siendo dicho material libremente fluyente y capaz de ser manipulado sin desprender polvo.

Este invento considera, además, la producción de dicho material granular de dióxido de titanio no pigmentario por calcinación, a una temperatura entre 800°C y 1.000°C, de un hidrato de titanio producido por hidrolisis de una solu -



ción de sulfato de titanio de concentración relativamente
baja en titanio, a temperaturas relativamente bajas, para
formar por calcinación nódulos de partículas aglomeradas de
dióxido de titanio; y por subdivisión de dichos nódulos en
5 gránulos con un tamaño de partículas que cae dentro del mar-
gen de menos de 1680 micras y mas de 37 micras, con al me-
nos 75% de mas de 44 micras, siendo dichos gránulos libre-
mente fluyentes. Estos gránulos comprenden partículas aglome-
radas de TiO_2 , teniendo las partículas individuales de TiO_2
10 un tamaño que cae dentro del margen de 0,05 a 0,15 micras.

Se ha descubierto que los gránulos de TiO_2 con es-
tas características pueden ser incorporados en una composi-
ción de carga de vidrio fundido sin desprender polvo y sin
formar lodo; y, además, que los gránulos de TiO_2 funden rá-
pidamente y se dispersan enteramente en toda dicha composi-
15 ción de vidrio fundido.

Este invento considera además un nuevo procedimien-
to para producir estos gránulos de dióxido de titanio, no
pigmentarios, que no desprenden polvo y libremente fluyentes,
20 el cual comprende las siguientes operaciones:

- 1) Digerir un material titanífero en ácido sulfúri-
co concentrado para formar una torta de diges-
tión.
- 2) Disolver dicha torta en medios acuosos.
- 25 3) Reducir las cantidades de hierro al estado fe-
rroso.
- 4) Clarificar dicha solución para obtener una so-
lución de sulfato de titanio-sulfato de hierro
con una concentración que cae dentro del margen
30 de 100-180 g de titanio por litro, calculado co-



mo TiO_2 .

- 5
- 5) Calentar agua para la hidrólisis hasta al me-
nos $80^{\circ}C$, siendo el volumen de dicha agua sus-
tancialmente igual al 10% - 100% de la canti-
dad de solución a utilizar.
- 6) Añadir la solución de titanio, a una temperatu-
ra de $40-80^{\circ}C$, al agua calentada, con agitación
durante un período de 15-50 minutos, y mantener
la temperatura de la mezcla de hidrólisis en-
tre $60-80^{\circ}C$ durante el período de adición.
- 10
- 7) Calentar la mezcla de hidrolisis hasta ebulli-
ción durante un período entre 15 y 75 minutos.
- 8) Hervir durante aproximadamente 1-3 horas para
formar un hidrato de titanio que se sedimenta
rapidamente.
- 15
- 9) Filtrar, lavar, blanquear y calcinar seguida-
mente a $800-1000^{\circ}C$ para formar nodulos de par-
tículas aglomeradas de dióxido de titanio y
- 10) Subdividir dichos nodulos para formar granulos
que pasan a través de un tamiz de 1680 micras
y son retenidos sobre un tamiz de 37 micras,
siendo al menos el 75% de mas de 44 micras.
- 20

Para realizar el presente invento, se puede utili-
zar sustancialmente cualquier tipo de material titanífero.

25 El mineral o concentrado empleado es digerido con ácido sul-
fúrico concentrado en la manera corrientemente empleada en
la industria. El material titanífero es calentado a tempera-
turas elevadas en presencia de ácido sulfúrico concentrado
para digerir el material titanífero y para formar a partir
30 de éste una torta porosa de digestión que contiene sulfatos



de titanio y hierro. Después de curar, la torta es disuelta en un medio acuoso tal como agua o ácido débil para formar una solución de sulfatos de hierro y titanio.

5 Cuando la torta de digestión está disuelta, se añade chatarra de hierro a la solución para reducir las cantidades de hierro férrico a sulfato ferroso. La solución es clarificada seguidamente en la manera usual para retirar lodos y material insoluble. De acuerdo con los nuevos aspecto de este invento, la solución clarificada deberá tener una concentra-
10 ción en titanio entre 100 y 180 g. por litro calculado como TiO_2 , y una proporción de H_2SO_4/TiO_2 entre 1,7 y 2,3.

En esta etapa, es decir, sin cristalización o nueva concentración, la solución clarificada está dispuesta para la hidrólisis. Se deberá hacer notar que la concentración en
15 las cantidades de titanio es relativamente baja, a saber de 100 a 180 g. de titanio por litro, como TiO_2 , que está muy por debajo de la concentración en titanio utilizada hoy día en la producción comercial de pigmento, que es al menos de 220 g. por litro de TiO_2 . Además, ya que la operación de hi-
20 drolisis se efectua con soluciones a estas bajas concentraciones, no se requiere la cristalización de las cantidades de hierro. Por ésto el procedimiento del presente invento elimina a la vez la operación de cristalización y la subsiguiente operación de concentración, requeridas en los métodos de
25 producción de pigmento de TiO_2 normal.

La solución, que contiene entre 100 y 180 g. de titanio por litro, calculado como TiO_2 , y que tiene una proporción de H_2SO_4/TiO_2 entre 1,7 y 2,3, es hidrolizada seguidamente bajo nuevas condiciones controladas para producir un hidrato de titanio apropiado para la producción del TiO_2 no pigmen
30



tario de este invento. Esto se puede lograr por una diversidad de métodos, tres de los cuales se describen de forma breve seguidamente;

5 1) La solución es calentada a 40-80°C y es añadida, con agitación, a agua calentada hasta al menos 80°C durante un período entre 15 y 50 minutos, dejándose descender la temperatura de la mezcla de hidrólisis a entre 60 y 80°C, o manteniéndose dentro de este margen de temperaturas durante el período de adición. La mezcla es calentada seguidamente a ebullición y hierve durante 1-3 horas.

15 2) La solución es calentada a 40-80°C y se añade a la solución un germen de siembra exteriormente preparado, y la solución es calentada hasta ebullición durante un período de 15-85 minutos y hierve durante 1-3 horas.

20 3) Se utiliza el procedimiento descrito antes en 1) excepto en que solo se añade al agua el 75 al 90% de la solución de sulfato de titanio durante el período de adición; añadiéndose el 10% al 25% restante de la solución después que la mezcla de hidrólisis ha sido puesta a la temperatura de ebullición y ha hervido durante 10 minutos a 150 minutos. Después que se ha añadido el resto de la solución, toda la mezcla hierve seguidamente durante 1 hora a 3 horas, para completar la hidrólisis.

25 Se puede conseguir ciertas ventajas cuando se emplea el procedimiento 3) ya que el hidrato formado tiende a sedimentarse antes, y a filtrarse mas rápidamente que el hidrato producido por los otros dos métodos 1) y 2). Estas ven-

30



tajas pueden ser de valor particular cuando se desea manipular grandes cantidades de hidrato.

5 El hidrato de titanio, obtenido por cualquiera de estos procedimientos, es filtrado, lavado, blanqueado y calcinado a 800-1000°C para formar nodulos de TiO_2 aglomerado. Los nodulos son desmemuzados seguidamente en granulos que pasan por un tamiz de 1680 micras pero que son retenidos sobre un tamiz de 37 micras, siendo al menos el 75% de mas de 44 micras.

10 El material granular de dióxido de titanio producido es sometido a diversos ensayos para determinar algunas de sus propiedades físicas. Estos ensayos se describen seguidamente.

15 Ensayo de desprendimiento de polvo. Se colocaron 100 g. del material granular en un tubo de vidrio de 6l cm. con un diámetro interior de 2 cm y que tiene un embudo Buchner de 7,5 cm. en un extremo para actuar como distribuidor de aire. El tubo se debió mantener en un angulo de 30° para mantener el material granular fuera del embudo Buchner según era añadido
20 al tubo. Se hace pasar aire a la velocidad de $28,3 \pm 0,57$ litros/minuto a través del tubo, mientras se mantiene en una posición vertical durante 5 minutos después de lo cual el material granular es recogido y pesado. Se registra la perdida de peso calculada en porcentaje como la perdida debida al desprendimiento de polvo. Se ha encontrado que el material granular
25 del presente invento tiene una pérdida de polvo desprendido menor de 7%.

30 Ensayo de fluidez libre; El material granular de dióxido de titanio es colocado en un embudo de vidrio y el mate-



rial es dejado verterse a través del embudo dentro de un de-
terminado período de tiempo si se considera que es libremen-
te fluyente. En este ensayo particular se utilizó un embudo
de vidrio con una abertura de descarga de 1,6 cm, una abertu-
ra superior de 12,4 cm, una altura de cono de 7,6 cm. un co-
no de 60° y un vástago de 2,5 cm. Se añadió suficiente mate-
5 rial granular para llenar el cono (aproximadamente 175 g).
Se cerró la abertura del embudo cuando el embudo estaba lle-
no. Por apertura del extremo de descarga del embudo, se mi-
dió el tiempo transcurrido hasta que el embudo quedó vacío.
10 El intervalo de tiempo es registrado como la magnitud de li-
bre fluidez que posee el material granular. En la mayor par-
te de los casos, el material fluyó a través del embudo en me-
nos de 6 segundos.

15 Densidad aparente: Un tamiz de 1680 micras es co-
locado sobre la parte superior de un embudo de cono de 60°,
de 20 cm. de diámetro, con una abertura de descarga de 0,8
cm. Una copa de 50 ml. fué colocada junto a la punta de la
abertura de descarga del embudo. Seguidamente, la muestra de
20 TiO_2 fué extendida por frotamiento a través del tamiz y hecha
pasar a través del embudo dentro de la copa. La copa fué car-
gada hasta rebosar, fué nivelada con una espátula, y se pesó
el contenido de la copa.

25 Para describir mas aún el presente invento se pre-
sentan los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1: Se preparó una solución de sulfato de ti-
tanio-sulfato ferroso de la manera usual, haciendo reaccionar
un mineral de ilmenita molido a menos de 74 micras con ácido
30 sulfúrico concentrado para producir una torta de digestión que



fué disuelta en ácido sulfúrico débil, se añadió chatarra de hierro a la solución para reducir el contenido en hierro férrico a hierro ferroso. Seguidamente la solución fué clarificada para retirar lodos y materiales insolubles. La solución clarificada tenía el siguiente análisis:

5	Peso específico	1,530 a 60°C
	Total de TiO_2 , %	8,77 (132 g.p.l.)
	Ti^{+++} como TiO_2 , g.p.l.	1,5
	H_2SO_4 activo, %	16,9
10	$FeSO_4$, %	19,7
	Proporción de H_2SO_4/TiO_2	1,93

Las cantidades de titanio en solución fueron hidrolizadas seguidamente a la concentración anterior sin cristalizar ninguna de las cantidades de sulfato ferroso desde la solución. A este fin se colocaron 1250 partes de agua en un depósito de precipitación y fueron calentadas a 95°C. Se añadieron al agua caliente 2500 partes de la solución de sulfato de titanio-sulfato ferroso, previamente calentada a 55°C, con agitación durante un período de 30 minutos. Se dejó descender la temperatura de la hidrólisis hasta aproximadamente 70°C, y se mantuvo a 70°C durante el período de adición. Seguidamente se aumentó la temperatura de la mezcla hasta ebullición en un espacio de 30 minutos y se hirvió la mezcla durante 3 horas para hidrolizar las cantidades de titanio. Seguidamente la carga fué diluída con 5600 partes de agua caliente y las cantidades de titanio hidrolizado fueron recuperadas como un hidrato por filtración y cuidadoso lavado. Se obtuvo una recuperación del 95% de las cantidades de titanio. El hidrato lavado fué blanqueado, lavado, desecado y calcinado a una temperatura de 875°C



en un horno rotativo. No hubo desprendimiento de polvo en el calcinador durante la operación de calcinación. El producto calcinado consistía en nodulos de 12,7 a 1,5 mm. de diámetro. Estos nodulos fueron hechos pasar rapidamente a través de un molino de martillos (sin tamiz) para subdividir estos nodulos en gránulos de un tamaño tal que pasaron a través de un tamiz de 1680 micras pero fueron retenidos sobre un tamiz de 37 micras, con 91% de mas de 44 micras. Estos gránulos tenían el siguiente análisis de tamiz:

10	- 1680 micras + 841 micras	6,1%
	- 841 micras + 420 micras	18,8%
	- 420 micras + 250 micras	16,9%
	-250 micras + 177 micras	15,8%
	- 177 micras + 149 micras	7,7%
15	- 149 micras + 44 micras	25,7%
	- 44 micras + 37 micras	<u>9,0%</u>
		100,0 %

El tamaño de las partículas individuales de los granulos estaba entre 0,05 micras y 0,15 micras, siendo la mayor parte de las partículas de 0,07 a 0, 1 micras, determinado por un fotomicrografo electrónico. La densidad aparente del material granular era de 1,4 g. por cm^3 . La pérdida en polvo desprendido fué de 2,3% y el material tenía una libre fluidez de 5 segundos. Se deberá hacer notar también que los nodulos eran suficientemente duros para resistir la micropulverización (sin un tamiz) sin producir material de menos de 37 micras.

Ejemplo 1-A: Para mostrar la efectividad del presente invento en una carga de vidrio fundido se mezclaron 4,0 partes de los granulos de dióxido de titanio, por mezcla

5 en seco, con una composición de vidrio para lunas que com -
 prendía 68,7 partes de SiO_2 , 0,5 partes de Al_2O_3 , 23,1 par-
 tes de CaCO_3 , 13,7 partes de NaNO_3 , 14,0 partes de Na_2CO_3 y
 1,0 partes de As_2O_3 . Esta composición de vidrio para lunas
 que contenía los granulos de TiO_2 libremente fluyentes, que
 no desprenden polvo, fué fundida a 1500°C y fué mantenida a
 1500 $^\circ\text{C}$ durante una hora. Todos los ingredientes fundieron ra-
 pidamente, y se obtuvo una mezcla homogénea de vidrio. No se
 perdió nada del TiO_2 añadido por separación de polvo o forma-
 10 ción de lodos.

Ejemplo 1-B: Se preparó otro tipo de vidrio uti -
 lizando los gránulos de TiO_2 del presente invento. Esta com-
 posición particular de vidrio tenía los siguientes ingredien-
 tes: 56 partes de SiO_2 , 20 partes de Al_2O_3 , 31,4 partes de
 15 MgCO_3 y 9 partes de granulos de TiO_2 . La carga de vidrio fun-
 dido se preparó de la misma manera descrita en el ejemplo
 1-A anterior, y se obtuvieron también excelentes resultados.
 Los granulos de TiO_2 fundieron rápidamente en la carga de vi-
 drio fundido y no se verificó separación de polvo o formación
 20 de lodo.

Ejemplo 1-C: Con fines comparativos, se utilizó
 TiO_2 de clase de pigmento normal en la composición de vidrio
 del ejemplo 1-A en lugar de los granulos de TiO_2 del presente
 25 invento. El TiO_2 de clase de pigmento normal formó grandes
 aglomerados en la carga de vidrio y se sedimentó sobre el
 fondo del horno de fundir vidrio. Se disolvió solo el 30%
 del TiO_2 añadido; el 70% restante formó un lodo insoluble en
 el fondo del horno de fusión y se perdió de la carga de vi -
 30 drio.

314604



Ejemplo 2: Este ejemplo ilustra una modificación del método de hidrolizar la solución de sulfato de titanio-sulfato ferroso tal como se describe en el ejemplo 1, en el que se utilizaron núcleos preparados separadamente.

5 Los núcleos empleados fueron preparados como sigue:
200 partes de agua fueron calentadas a 100°C y al agua se añadieron 600 partes de solución de titanio calentada a 50°C (descrito en el ejemplo 1) durante un período de 15-17 minutos con agitación y se mantuvieron a 75°C para producir una
10 solución coloidal.

 1200 partes de la solución de sulfato de titanio-sulfato ferroso descrita en el ejemplo 1, y que contenía 132 g. de TiO_2 por litro, fueron calentadas a 55°C y a esta solución se añadieron con agitación 800 partes de los núcleos
15 anteriormente preparados. La mezcla fué calentada a ebullición durante un período de 60 minutos e hirvió durante 3 horas para hidrolizar las cantidades de titanio. El hidrato de titanio producido fué lavado, blanqueado, desecado y calcinado de la manera descrita en el ejemplo 1. Los nódulos calcinados
20 producidos tenían sustancialmente las mismas características físicas que los anteriormente descritos. Estos nódulos fueron hechos pasar seguidamente a través de un molino de martillos sin tamiz, y los gránulos producidos eran similares a los obtenidos en el ejemplo 1. También los gránulos tenían un tamaño
25 de grano dentro del margen de menos de 1680 micras y mas de 37 micras, con al menos 75% de mas de 44 micras. El tamaño de las partículas individuales de los gránulos era de 0,05 a 0,15 micras. La densidad aparente de los granulos era de 1,1 g. por cm^3 . La fluidez libre era de 5 segundos y la pérdida de polvo
30 desprendido era de 4,5%. Estos gránulos fueron tambien añadi-



dos a cargas de vidrio fundido, tales como se describió en los ejemplos 1-A y 1-B, y tampoco apareció separación de polvo ni formación de lodo de los granulos de TiO_2 .

5 Ejemplo 3: En este ejemplo se empleó el procedi -
miento del método 3) en el que se añadió al principio el
85% de la solución de titanio y el 15% restante fué añadi-
do después que la mezcla de hidrolisis hubo hervido duran-
te 60 minutos.

10 También se empleó en este ejemplo la solución cla-
rificada de sulfato de titanio-sulfato ferroso descrita en
el ejemplo 1.

15 1250 partes de agua fueron colocadas en un depósi-
to de precipitación y fueron calentadas a 95°C. 2125 partes
de la solución de sulfato de titanio-sulfato ferroso, previa-
mente calentada a 55°C, fueron añadidas al agua caliente con
20 agitación durante un período de 26 minutos. Esta cantidad era
el 85% de la cantidad total de la solución a añadir. Se de-
jó descender la temperatura de la hidrólisis hasta aproxima-
damente 70°C y se mantuvo a 70°C durante el período de adi-
ción. La temperatura de la mezcla fué aumentada seguidamente
hasta ebullición dentro de un espacio de 35 minutos, y la mez-
cla hirvió durante una hora para hidrolizar las cantidades de
titanio. Seguidamente se añadieron 375 partes de la solución
de titanio restante a la mezcla en ebullición durante un pe-
25 ríodo de 5 minutos, y seguidamente toda la mezcla hirvió du-
rante 2 horas adicionales para completar la hidrólisis. Se -
guidamente, la carga fué diluida con 5600 partes de agua ca-
liente y se recuperaron las cantidades hidrolizadas de tita-
nio en forma de hidrato por sedimentación, filtración y cui-
30



dadoso lavado. Se obtuvo una recuperación del 95%. Se debe
hacer notar que la velocidad de sedimentación del hidrato era
de 15 cm/hora, la velocidad de separación de líquido era de
140 segundos y la velocidad de lavado era de 135 segundos.

5 Estas velocidades son considerablemente mejores que las velo-
cidades correspondientes obtenidas en el ejemplo 1, que fue -
ron de 9 cm/hora, 220 segundos y 325 segundos respectivamen -
te.

10 Se determinó la velocidad de sedimentación añadien-
do 200 partes de suspensión de hidrato a 300 partes de agua y
dejando reposar la mezcla a la temperatura ambiente. Se midió
en cm. el líquido sobrenadante, después de una hora.

15 La velocidad de separación de líquido se midió ver-
tiendo 100 ml. de la suspensión de hidrato a 50°C en un embu-
do Buchner de 5,5 cm. utilizando dos papeles de filtro Whatman
nº 5, a 457 mm. de Hg de vacío. Se registró el tiempo en segun-
dos para separar el líquido de la suspensión.

20 Se midió en segundos la velocidad de lavado, hacien-
do pasar 100 ml. de agua a 50°C sobre la torta de filtro des -
provista de líquido bajo las mismas condiciones.

El hidrato lavado fué blanqueado, lavado, desecado
y calcinado a una temperatura de 925°C en un horno rotativo.
No hubo separación de polvo en el calcinador durante la opera-
ción de calcinación. El producto calcinado consistía en nódul -
25 los de 12,7 a 1,5 mm. de diámetro. Estos nódulos fueron hechos
pasar rápidamente a través de un molino de martillos (sin ta -
miz) para subdividir estos nodulos en gránulos de un tamaño
tal que pasaron a través de un tamiz de 841 micras pero fueron
retenidos sobre un tamiz de 37 micras con 90% de mas de 44 mi-
30 cras. Estos granulos tenían un análisis de tamiz similar al des



crito en el ejemplo 1.

El tamaño de las partículas individuales en los granulos era también similar al descrito en el ejemplo 1. La densidad aparente del material granular era de 1,3 g. por cm^3 . La pérdida de polvo desprendido era de 2,7% y el material tenía una fluidez libre de 6 segundos. Tampoco apareció formación de lodo ni desprendimiento de polvo cuando estos gránulos fueron añadidos a una carga de vidrio.

A partir de la anterior descripción y por los ejemplos presentados, se ha mostrado claramente que se ha producido con el procedimiento del presente invento un nuevo y original tipo de material granular de dióxido de titanio. Este material granular es muy diferente de los pigmentos de dióxido de titanio producidos comercialmente. El material granular del presente invento funde uniformemente y rápidamente en una carga de vidrio fundido sin sedimentar o desprender polvo mientras que el pigmento normal forma floculos y se sedimenta sobre el fondo de la carga de vidrio, sin fundirse.

El material granular del presente invento es producido por un procedimiento simple y económico que no requiere que la solución de titanio sea concentrada antes de la hidrólisis. Además, el producto no debe ser intensamente molido, tal como es necesario en procedimientos de producción de pigmento normal y, además, el producto es de tal carácter que incluso aunque fuese intensamente molido, no tendría propiedades pigmentarias.

Aunque este invento ha sido descrito e ilustrado por los ejemplos mostrados, no se piensa estar estrictamente limitado a éstos, y se pueden emplear otras variaciones y modificaciones dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.



La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 25 de Junio de 1.964, bajo el nº 378.044, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

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

15 1.- Un procedimiento para la preparación de un material granular de dióxido de titanio no pigmentario capaz de fundir rápidamente en una carga de vidrio fundido sin desprender polvo ni sedimentar, teniendo el material granular un margen de tamaños de grano entre menos de 1680 micras y mas de 37 micras, con al menos 75% de mas de 37 micras, y que consiste esencialmente en partículas aglomeradas de dióxido de titanio con un margen de tamaño individual entre 0,05 y 0,15 micras, teniendo el material una densidad aparente que cae dentro del margen de 0,8 a 1,7 g. por cm^3 y que es libremente fluyente y capaz de ser manipulado sin desprender polvo, por digestión de un material titanífero en ácido sulfúrico concentrado para formar una torta de digestión, disolviendo la torta en medios acuosos, reduciendo las cantidades de hierro en la solución al estado ferroso, y clarificando la solución caracterizado porque al menos el 75% de la solución clarificada de sulfato de titanio-sulfato de hierro, con una concentración dentro del margen de 100 a 180 g. de titanio por litro,

20
25
30



calculado como TiO_2 , y una proporción de H_2SO_4/TiO_2 de 1,7 a 2,3 y calentada a 40-80°C, se añade a agua calentada al menos a 20°C con agitación durante un período de 15-50 minutos, siendo el volúmen de agua empleada de 10% a 100% de la cantidad de solución utilizada, manteniendo la temperatura de la mezcla entre 60 y 80°C durante el período de adición, calentando la mezcla a la temperatura de ebullición durante un período entre 15 y 75 minutos, hirviendo la mezcla durante al menos una hora para hidrolizar las cantidades de titanio y formar un hidrato de titanio insoluble, filtrando, lavando y blanqueando el hidrato de titanio, calcinando el hidrato de titanio blanqueado a 800-1000°C, y subdividiendo los nodulos de partículas aglomeradas de TiO_2 , formados durante la calcinación, en granulos de TiO_2 de un tamaño tal, que pasan a través de un tamiz de 1680 micras pero que son retenidos sobre un tamiz de 37 micras.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el 75 a 90% de la solución de sulfato de titanio-sulfato de hierro clarificada y calentada se añade a al agua calentada, hirviendo la mezcla durante aproximadamente 10 a 150 minutos, añadiéndose el 10% a 25% restante de la solución de sulfato de titanio-sulfato de hierro a la mezcla en ebullición, e hirviendo el total durante 1 a 3 horas.

3.- Un procedimiento para la preparación de un material granular de dióxido de titanio no pigmentario según la reivindicación 1, por digestión de un material titanífero en ácido sulfúrico concentrado para formar una torta de digestión, disolviendo la torta en medios acuosos, reduciendo las cantidades de hierro en la solución al estado ferroso y cla-



rificando la solución, caracterizada porque una suspensión acuosa que contiene núcleos exteriormente preparados, es añadida con agitación a la solución clarificada de sulfato de titanio-sulfato de hierro en una cantidad que corresponde al 10%-100% en volumen de la solución de sulfato de titanio-sulfato de hierro utilizada, que tiene una concentración dentro del margen de 100 a 180 g. de titanio por litro, calculado como TiO_2 , y una proporción de H_2SO_4/TiO_2 de 1,7 a 2,3 y es calentada a 40-80°C, calentando la mezcla a la temperatura de ebullición durante un período entre 15 y 75 minutos, hirviendo la mezcla durante aproximadamente 1-3 horas para completar la hidrólisis de las cantidades de titanio y formar un hidrato de titanio insoluble, filtrando, lavando y blanqueando el hidrato de titanio, y calcinando el hidrato de titanio blanqueado a 800-1000°C, y subdividiendo los nódulos de partículas aglomeradas de TiO_2 , formados durante la calcinación, a gránulos de TiO_2 de un tamaño tal que pasan a través de un tamiz de 1680 micras pero son retenidos sobre un tamiz de 37 micras.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque la calcinación se efectúa para producir nódulos de diámetro entre 1,6 y 12,7 mm.

5.- Un procedimiento para la preparación de un material granular de titanio no pigmentario.

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

314604



La presente memoria consta de veintiuna hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 JUN 1965

Alberto de Eizaburo
Alto

314604