

333552

19



PATENTE DE INVENCION

=====  
Case No.20.886.

## Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR BIXIDO DE TITANIO DE LA  
VARIEDAD ANATASA FINAMENTE DIVIDIDO".

.=.=.=.=.=.=..

*Solicitante:* AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, re-  
sidente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado  
de New Jersey, EE.UU. de America.

.=.=.=.=.=.=..

La presente invención se relaciona en tér-  
minos amplios con un procedimiento para la preparación  
de una forma cristalina específica de bióxido de tita-  
nio finamente dividido. Mas particularmente, se rela-  
ciona con la preparación de una nueva composición de



bióxido de titanio, anatasa, mediante hidrólisis u oxidación de tetracloruro de titanio a alta temperatura. Además, se relaciona con las nuevas composiciones así preparadas.

5. Se sabe que el bióxido de titanio existe en varias formas cristalinas, incluyendo las formas rutilo y anatasa cada forma tiene sus propias características y cualidades especiales que la hacen más deseable que la otra para ciertos usos finales. Por ejemplo, la forma anatasa, debido a su tono de tinte blanco azulado y características de cretosidad, resulta a veces preferible para pinturas blancas para intemperie en que se necesita un recubrimiento protector autolimpiante. Hay muchas aplicaciones que requieren el uso de la forma de rutilo no cretosa y más estable.
- 10.
- 15.

- En la actualidad se conoce diversos métodos para producir bióxido de titanio en sus diversas formas cristalinas. Uno de los métodos utilizados para producir  $TiO_2$  anatasa involucra la digestión de material de mineral titanífero con ácido sulfúrico para producir sulfato de titanio. Se hidroliza el sulfato para precipitar  $TiO_2$  hidratado. Se le puede calcinar para obtener  $TiO_2$  en partículas, de la forma anatasa. Resulta a menudo necesario someter el producto a tratamiento adicional cuando se desea mejorar su calidad para aplicación como pigmento.
- 20.
- 25.

- Otro método conocido para producir bióxido de titanio es hacer reaccionar tetracloruro de titanio con oxígeno a una temperatura elevada. En
- 30.



este método, se lleva los reactivos hasta las temperaturas de reacción quemando un gas íntimamente mezclado, tal como monóxido de carbono o metano. Por consiguiente, los subproductos de la combustión (que pueden ser anhídrido carbónico o agua) están presentes durante la reacción tetracloruro-oxígeno. Mediante este procedimiento se obtiene un producto que contiene cantidades substanciales de la forma rutilo juntamente con la forma anatasa del  $TiO_2$ .

Otro método para producir  $TiO_2$  es un mecanismo de hidrólisis que se caracteriza por la etapa de poner en contacto  $TiCl_4$  gaseoso con el producto de combustión de cualquier material que contiene hidrógeno. En una manera similar a otros procedimientos conocidos en fase de vapor, conduce a un producto que es una mezcla de las formas anatasa y rutilo, no habiendo medios conocidos para aumentar substancialmente la cantidad de anatasa.

Otro método conocido para preparar  $TiO_2$  involucra la oxidación de  $TiCl_4$  en una corriente de plasma. En este método se obtiene un producto excelente en lo que se refiere a la distribución de dimensiones de partículas y, mediante el uso de una substancia activadora de rutilo, se puede obtener un producto que tiene un contenido extremadamente alto de rutilo y bajo contenido de anatasa. Sin este activador de rutilo, el producto es una mezcla de las formas anatasa y rutilo del  $TiO_2$  que no es ideal para usos que requieren pureza con respecto al contenido cristalino.

19 NOV 1961



5. En general, era el caso hasta ahora que se puede obtener  $TiO_2$  de muy alto contenido de rutilo mediante procedimientos eficaces en fase de vapor con el uso de activadores apropiados, mientras que los productos  $TiO_2$  con muy alto contenido de anatasa (por ejemplo mayor del 60 %) no son directamente obtenibles mediante procedimientos en fase de vapor a alta temperatura y solo se los puede obtener mediante el procedimiento poco eficaz de digestión con ácido sulfúrico.

10.

Teniendo en cuenta el estado de la técnica, una de las finalidades de la presente invención es proveer medios para preparar bióxido de titanio en la forma anatasa substancialmente pura mediante la conversión, en fase de vapor, de una sal volátil de titanio.

15.

Otra finalidad de la presente invención es proveer una nueva composición de bióxido de titanio que tiene un alto contenido de anatasa y una cantidad menor de óxido de boro.

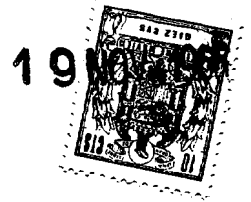
20.

Otras finalidades de la presente invención resultarán evidentes a través de la siguiente descripción detallada de la misma.

De acuerdo con la presente invención, se ha comprobado que se puede lograr estas finalidades en una manera sorprendentemente simple y eficaz. El método de la presente invención involucra simplemente oxidar e hidrolizar el material de partida de titanio gaseoso en presencia de una pequeña cantidad de un compuesto de boro volatilizado, o el metal

25.

30.



mismo. Cuando se lleva a cabo la hidrólisis u oxidación en esta manera, se obtiene el  $TiO_2$  como producto esencialmente en la forma anatasa.

5. El método de la presente invención provee los primeros medios conocidos para obtener  $TiO_2$  anatasa con un procedimiento a alta temperatura. Resulta especialmente sorprendente que se pueda obtener algún resultado, puesto que se sabe que ejerce el efecto opuesto la presencia de otros metales (o compuestos de los mismos) de la misma clasificación en la Tabla Periódica que el boro (es decir Grupo III). Por ejemplo, el uso de cloruro de aluminio en vez de cloruro de boro activó la formación, del  $TiO_2$  en la forma rutilo.
10. En consecuencia, la presente invención provee una manera no evidente para aumentar el contenido anatasa de un producto  $TiO_2$  con respecto a lo que era obtenible anteriormente. Corresponde observar que, en general, una conversión en fase de vapor de material que contiene titanio al  $TiO_2$  conduce normalmente a un producto que tiene cantidades substanciales (por lo menos aproximadamente 40-50 %) de la forma cristalina rutilo. Utilizando la presente invención, resulta posible aumentar la cantidad de la forma anatasa mediante cualquier incremento, lo cual depende de la cantidad del compuesto de boro que se agrega a la mezcla de oxidación; y también depende de la presencia de otros materiales que pueden cumplir una función útil mientras en cierta medida anulan el efecto del compuesto de boro. Por
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



ejemplo, si se lleva a cabo la conversión a  $TiO_2$  en presencia de un compuesto de boro, un agente nucleador (por ejemplo  $AlCl_3$ ), se puede obtener efectos interesantes y útiles. El compuesto de boro tiene, por efecto, la activación de la formación de anatasa. El  $AlCl_3$  produce una reducción de las dimensiones de las partículas, pero también contrarresta el efecto del compuesto de boro. En consecuencia, el producto producido en la presencia de los materiales boro y aluminio tendrá una mayor proporción de partículas pequeñas (lo cual es deseable para muchas finalidades destinadas al uso como pigmento) y un menor contenido de anatasa (que se puede tolerar en muchas aplicaciones). Un producto de esta clase resultará altamente útil en la preparación de pinturas blancas cretosas para intemperie en que es tolerable un 10 a 15 % de la forma rutilo del  $TiO_2$ .

En otras situaciones, resulta muy crítico que casi no haya forma rutilo en el material  $TiO_2$ . Por ejemplo, en la producción de papel, que es un usuario importante del  $TiO_2$  anatasa, es extremadamente perjudicial la presencia de  $TiO_2$  rutilo debido a la abrasividad de este material y su efecto embotador sobre cuchillas cortadoras de papel. Las tolerancias de la forma rutilo del  $TiO_2$  son en este caso por lo general menores de 2 a 3 % y el resto debe encontrarse en la forma anatasa. Para preparar un producto de este tipo de acuerdo con la presente invención, puede resultar preferible agregar solamente el compuesto de boro al material de titanio

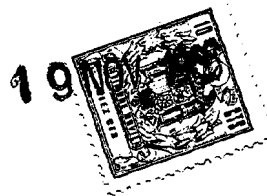


gaseoso de partida, puesto que algunos otros materiales podrían tender a proporcionar un contenido perjudicialmente alto de rutilo en el producto.

5. En consecuencia, la presente invención no se limita a la producción de  $TiO_2$  en forma anata sa sustancialmente puro, residiendo más bien en nuevos medios para aumentar el contenido de anatasa, de acuerdo con lo que convenga para el uso final específico a que se destinará el producto  $TiO_2$ .

10. Para las finalidades de la presente invención, se puede agregar el material de titanio de partida cualquier forma de boro, ya sea elemental ó químicamente combinado. Se puede usar convenientemente las formas sólidas de boro, ya sea vaporizándolo o desmenuzándolo antes de agregarlo a la corriente de reactivo titanio. Entre los compuestos útiles de boro se encuentra el tricloruro de boro, trifluoruro de boro, (para reacciones de hidrólisis), sulfuro de boro, hidruros de boro y óxido de boro. La cantidad de compuesto de boro que se debe utilizar depende del contenido deseado de anatasa del producto  $TiO_2$ . En general, es deseable usar la menor cantidad posible dentro de lo necesario y, para la mayoría de las finalidades, es suficiente 0,1 a 10 % de  $B_2O_3$  en base al peso del bióxido de titanio. Dentro de esta gama, se comprobará que 1 a 6 % del compuesto de boro proporcionará el efecto deseado con mínima pérdida de potencia tintórea del  $TiO_2$ .

25. Se puede ajustar el procedimiento de la presente invención al cuadro de cualquier conversión  
30.



- en fase de vapor de una sal de titanio. Se le puede usar con procedimientos con chorros de plasma, procedimientos con llama (ya sea laminar o turbulenta) o procedimientos de hidrólisis en que los reactivos de alimentación son sales volátiles de titanio tales como los haluros u oxihaluros. En todos los casos, los principios operativos son los mismos con respecto a la presente invención, o sea que un compuesto de boro, o el boro mismo en una forma gaseosa, estará presente en la zona en la cual se forma el  $TiO_2$ . Para permitirlo, se agrega el compuesto de boro ya sea al material de titanio de partida, el reactivo oxidante o hidrolizante, o aún a una mezcla preformada de ambos, siempre que no se haya alcanzado la temperatura de reacción en el momento de la adición.
- 5.
- 10.
- 15.

Se presenta los siguientes ejemplos para ilustrar mejor la presente invención.

EJEMPLOS I A VI

- 20.
- 25.
- En un aparato apropiado se lleva a cabo una serie de experimentos para demostrar el efecto de diversos aditivos sobre las dimensiones de partícula y el contenido de anatasa del producto  $TiO_2$  que se obtiene de la oxidación de  $TiCl_4$ . Se usa plasma de nitrógeno (1,45 kg/hr cada corriente) para suministrar color a las corrientes de  $O_2$  y  $TiCl_4$ .

- 9 - *Bu*  
A 9  
1

T A B L A

Ejemplo	Aditivo	% en peso basado en el óxido producto	Proporción de TiCl <sub>4</sub> en la corriente kg/hr.	Proporción de O <sub>2</sub> en la corriente kg/hr.	Número A <sup>1</sup> diámetro de partícula	% en peso de anatasa en el producto
1	AlCl <sub>3</sub>	3,8	25,96	7,65	0,165	1,3
2	None	0	25,51	7,12	0,170	43,0
3	SiCl <sub>4</sub>	1,4	25,20	8,32	0,155	66,0
4	BCl <sub>3</sub>	4,8	26,95	8,41	0,180	95,0
5	BCl <sub>3</sub> SiCl <sub>4</sub>	7,2 1,0	22,54	8,32	0,167	91,0
6	BCl <sub>3</sub>	2,6	25,20	8,28	0,168	94,0

1 El diámetro medio de las partículas se determina con un número base.

19 NOV 1960



EJEMPLO VII

- En un quemador del tipo ilustrado en la patente norteamericana No 3.121.641, cuyos tubos de quemador tienen ambos un diámetro de 15,2 cm, se alimenta una mezcla de gas que contiene 23,9 lt/min de  $TiCl_4$ , 1,1 lt/min de vapor de  $BCl_3$ , 65 lt/min de CO, y 200 lt/min de  $O_2$  (todos introducidos a 25°C y una presión de 1 atmósfera pero precalentados a 250°C). Se divide esta mezcla de gas en proporciones iguales entre ambos tubos. Se comprueba que el producto de óxido sólido contiene 93 % de anatasa.
- 5.
- 10.

EJEMPLO VIII

- Usando un quemador del mismo tipo básico y dimensiones que en el Ejemplo VII, se usa solamente, la mitad de las cantidades en circulación indicadas en el Ejemplo VII, alimentando esta mezcla de reacción a solamente uno de los tubos de quemador. Al segundo tubo de quemador se suministra una mezcla de  $Cl_2-O_2-CO$  y se ajusta de modo que el momento de la corriente de  $Cl_2-O_2-CO$ , cuando sale del tubo del quemador, es substancialmente igual al momento de la mezcla  $TiCl_4-O_2-CO$ . La corriente de alimentación contiene  $O_2$  y CO en una relación molar de 0,55 a 1, ajustándose la cantidad de CO de manera que se obtiene una llama estable. El  $TiO_2$  sólido recogido de esta operación contiene 97 % de anatasa.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO IX

- Se sigue el procedimiento del Ejemplo VIII, usando óxido de boro en vez de tricloruro de boro como activador de anatasa. Se comprueba que el
- 30.



producto de óxido contiene substancialmente la misma cantidad de anatasa.

EJEMPLO X

5. Cuando se sigue el procedimiento del Ejemplo VIII, usando sulfuro de boro, se comprueba que el producto de óxido es substancialmente el mismo con respecto al contenido de anatasa.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que

15. el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en EE.UU. de America con fecha 1 de diciembre de 1.965, nº 510.938, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye

20. la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR BIOXIDO DE TITANIO DE LA VARIEDAD ANATASA FINAMENTE DIVIDIDO"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- "Procedimiento para preparar bióxido de titanio de la variedad anatasa finamente dividido", caracterizado porque comprende convertir una sal de titanio volátil a dicho bióxido en presencia

30. de aproximadamente 0,1 a 10 % de un material boro, efectuándose dicha conversión en la fase de vapor.



2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se oxida  $TiCl_4$  en presencia de tricloruro de boro.

5. 3ª.- "Procedimiento para preparar bióxido de titanio de la variedad anatasa finamente dividido", tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 19 NOV. 1955

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

J. GOMEZ ACEDO Y MODET  
Ingeniero de Minas