



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	21	NUMERO	467077
	22	FECHA DE PRESENTACION	17 FEB. 1978

5 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCIÓN

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
P 27 07 229.3	19 de febrero de 1.977	Alemania.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01F//C09C; D21H	
64 TITULO DE LA INVENCIÓN		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TITANATOS DE METAL ALCALINO-TERREO O DE ZINC.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de titanatos de metal alcalino-térreo, especialmente titanatos de magnesio o de calcio, así como titanatos de zinc, que son especialmente adecuados para su uso como pigmentos blancos para aplicaciones especiales, por ejemplo, lacas, plásticos y papel, y como ferroeléctricos. En la obtención de pigmentos es necesario asegurarse de que los productos de partida tienen una alta pureza y desarrollar procesos de producción que permitan la obtención de tamaños de partícula lo más unitarios posible con estrecha distribución de la granulometría. El tamaño de partícula medio deseado depende del índice refractivo de los pigmentos y aumenta según disminuye el índice refractivo. Sin embargo, los tamaños de partícula medios de los materiales que tienen una actividad óptica especialmente eficaz se encuentra claramente por debajo de $1\ \mu\text{m}$ y, en el caso del dióxido de titanio, el pigmento blanco más frecuentemente utilizado, asciende normalmente a $0,23\ \mu\text{m}$. Para obtener tales partículas finas y lo más unitarias posibles es necesario el empleo de componentes de partida reactivos.

Es conocido que los titanatos de magnesio y de calcio se pueden obtener según la patente británica nº 417.699 y la publicación alemana DAS nº 1.014.972. Partiendo de dióxido de titanio y de los correspondientes óxidos o bien sales disociables del magnesio o del calcio se obtiene por recocido a altas temperaturas el titanato de metal alcalino-térreo. Según la patente US nº 2.434.079, se mezclan cantidades equivalentes de hidrato de TiO_2 y carbonato de magnesio y se calcina a 1000°C . En la publicación alemana DAS nº 1.014.972 se señala que mediante tales reacciones de cuerpos sólidos no se logra la obtención de este tipo de cristales individuales con

el tamaño de partícula necesario. Por esta razón, la publicación alemana DAS nº 1.014.972 se refiere a la precipitación de oxalato de titanio cálcico a partir de $TiCl_4$, $CaCl_2$ y ácido oxálico, mediante cuya calcinación se logran tamaños de partícula adecuados desde 0,1 hasta $1\ \mu m$. Desgraciadamente este procedimiento tiene la desventaja de exigir compuestos de partida extremadamente costosos.

El objeto de la presente invención es poner a disposición un procedimiento para la obtención de titanatos de metal alcalino térreo y titanatos de zinc que se pueda realizar en escala industrial con bajos costes y que permita la graduación del tamaño de partícula medio a un valor favorable deseado.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de titanatos de zinc o de metal alcalino-térreo por precipitación de hidróxidos de zinc o de metal alcalino-térreo en presencia de dióxido de titanio finamente particulado, seguido de filtración, en caso dado lavado y calcinación, precipitándose los hidróxidos por la adición simultánea de una solución de zinc o de sal de metal alcalino-térreo y una solución alcalina de dióxido de titanio finamente particulado, por ejemplo, lodo de hidrolizado de dióxido de titanio, a un valor pH sustancialmente constante superior a aproximadamente 8, preferentemente dentro del margen pH de 10 hasta 12, y la suspensión resultante se calcina a una temperatura superior a unos $500^\circ C$ y preferentemente a una temperatura desde unos $700^\circ C$ hasta $900^\circ C$.

Los hidróxidos de los metales alcalino-térreos o del zinc se obtienen normalmente en forma de depósitos finamente particulados, que son virtualmente imposibles de filtrar, por lo que hasta ahora las mezclas homogéneas del componente conte-

niendo dióxido de titanio, seguido por filtración, hasta ahora no se ha considerado un procedimiento industrial debido a los tiempos de lavado y de filtración prolongados. Por el contrario, sorprendentemente es posible mediante el procedimiento de la presente invención obtener precipitados fácilmente filtrables y lavables si los hidróxidos de metal alcalino-térreo se precipitan en TiO_2 finamente particulado, por ejemplo, lodo de hidrolizado de TiO_2 . La precipitación de los hidróxidos se hace realizar a un valor pH sustancialmente constante superior a 8 que preferentemente no deberá variar en ± 1 pH unidad, mediante la adición simultánea de una solución de sal de metal alcalino-térreo y una solución de hidróxido alcalino. El TiO_2 finamente particulado empleado para los objetos de la presente invención puede ser, por ejemplo, un así llamado hidrolizado de llamas, tal y como se forma por la oxidación de $TiCl_4$ en la fase vapor según la publicación alemana DAS 1.244.125 o DAS nº 1.210.421. Lodos de hidrolizado de TiO_2 se obtienen en la conocida hidrólisis de soluciones conteniendo sulfato de titanilo por el así llamado proceso de sulfato.

Una forma especial del procedimiento según la presente invención parte de lodo de hidrolizado de TiO_2 que se obtiene en la producción de TiO_2 , que, después de lavar, se ajusta al valor pH necesario para la precipitación y se introduce en el recipiente de precipitación bajo agitación se dosifican ahora, por ejemplo, una solución de cloruro alcalino-térreo y una solución de hidróxido alcalino simultáneamente de manera que el pH se mantenga constante durante el proceso de precipitación.

El proceso según la presente invención conduce fácilmente a depósitos de hidróxido filtrables y lavables

que se pueden filtrar y lavar en filtros conocidos. Solo mediante precipitación de los hidróxidos a un pH constante es posible obtener hidróxidos reactivos industrialmente elaborables a partir de hidróxido de zinc y de metal alcalino-térreo y lodos de hidrolizado del TiO_2 que se pueden calcinar a temperaturas considerablemente más bajas, preferentemente por debajo de $900^{\circ}C$ para formar los titanatos correspondientes de metal alcalino-térreo de tamaño de partícula adecuado y que no, al igual que las mezclas de los óxidos o carbonatos, reaccionan solo a temperaturas considerablemente superiores.

Precipitaciones comparativas han demostrado que el pH alcalino no es suficiente por sí mismo. Al introducir inicialmente una solución de hidróxido alcalino y agregar a continuación, por ejemplo, una solución de sal de metal alcalino-térreo se forman asimismo precipitados de difícil filtración, como procediendo a la inversa, si la solución de metal alcalino-térreo se agrega primeramente al hidrolizado de TiO_2 y a continuación mediante dosificación de la lejía sódica se precipitan los hidróxidos de metal alcalino-térreo. En una forma de ejecución especialmente preferente del procedimiento de la presente invención se efectúa la precipitación de los hidróxidos de metal alcalino-térreo en presencia de lodos de hidrolizado de TiO_2 , preferentemente a un pH que corresponde al mínimo de solubilidad. Así se efectúa la precipitación de $Mg(OH)_2$ preferentemente a un pH de 10. El pH a ajustar en cada caso depende del titanato deseado. Así, la precipitación de $Ca(OH)_2$ se efectúa preferentemente a un pH de 13, la precipitación de $Zn(OH)_2$ preferentemente a un pH de 8,5.

Salas de metal alcalino-térreo y sales de zinc

especialmente adecuadas son las soluciones altamente concentradas del tipo frecuentemente obtenido como producto secundario de procesos comerciales, por ejemplo, las correspondientes soluciones de cloruro de metal alcalino-térreo, pero asimismo los sulfatos de magnesio, nitratos de calcio, sulfatos de zinc y otras sales. El proceso no es afectado adversamente por los aniones siempre que no se precipiten sales sustancialmente insolubles. Alcalis adecuados son los distintos hidróxidos de metal alcalino, tales como NaOH y KOH. La proporción de precipitación no tiene ninguna influencia sobre el procedimiento de la presente invención siempre que mediante una agitación turbulenta o intensa se cuide de que localmente no se presente oscilaciones en el valor pH superiores a 2. Así, en una tanda de 20 kg para la obtención de titanato de magnesio se obtuvieron pigmentos de $MgTiO_3$ equivalentes, independientemente de si el precipitado se realizó durante 5 minutos, durante una hora o en el transcurso de dos horas.

El procedimiento de la presente invención se puede realizar en los aparatos usuales del tipo empleados comúnmente para la obtención de TiO_2 . Así, las unidades de filtro usuales, por ejemplo, los filtros rotativos o las placas filtrantes se pueden emplear para la separación por filtración de los sólidos de los hidrolizados del TiO_2 y hidróxidos de metal alcalino-térreo. El lavado de la mezcla que se obtiene durante el precipitado del hidróxido de metal alcalino-térreo o del hidróxido de zinc en presencia del TiO_2 o hidrolizado de TiO_2 finamente particulado se puede efectuar en el mismo filtro o por re-suspensión y filtración a continuación. Sin embargo no es necesario que la mezcla se lave antes de su calcinación. En este caso, sin embargo, las sales hidrosolubles

se deberán de retirar por lavado después de la calcinación. Sin embargo, el lavado se efectua preferentemente a un pH entre 9 y 11.

5 La extracción por lavado de los hidróxidos se efectua en los precipitados obtenidos según el procedimiento de la presente invención más rapidamente y en forma más completa que en los casos donde lejías o soluciones salinas se producen inicialmente durante la precipitación.

10 La presente invención se puede asimismo aplicar a la precipitación de hidróxidos mixtos. Así, puede ser recomendable controlar ciertas propiedades de los titanatos de metal alcalino-térreo o de los titanatos de zinc mediante la incorporación de iones de metal extraños, por ejemplo, aproximadamente un 0,1 hasta 10% en peso de TiO_2 de hidróxido de aluminio o de óxido de fósforo, boro y/o silicona.

15 En una forma especial de ejecución se puede, mediante adición de solución de cloruro de aluminio a la solución de cloruro de magnesio y precipitación conjunta de los hidróxidos, después de la calcinación, obtener un titanato de magnesio dotado de aluminio. También en este caso se acelera considerablemente la filtrabilidad y extracción por lavado de los hidróxidos de metal precipitados. Como iones de dotación se pueden incorporar de esta manera todos los metales que en la zona pH alcalina formen con los hidróxidos de metal alcalino-térreo precipitados de difícil solubilidad o sean absorbidos en los hidróxidos de metal alcalino-térreo o hidrolizados de titanio.

20 La proporción cuantitativa entre titanio y zinc o metal alcalino-térreo depende de la fase sólida deseada. Así, en la producción de titanatos de Ca ó Ba la proporción

30

entre titanio y calcio y bario estará cerca de 1 en caso de que aquí se hayan de preparar fases que cristalicen en el látex de Perowskit. Por el contrario, en la precipitación de $Mg(OH)_2$ y calcinación a titanatos de magnesio son posibles las más distintas proporciones molares ya que tanto el $MgTiO_3$ como también el Mg_2TiO_4 y $MgTi_2O_5$ existen como compuestos definidos y son interesantes para distintos terrenos de aplicación. Así con un exceso molar de $Mg(OH)_2$ en comparación con el TiO_2 de 2:1, se obtiene en la ulterior calcinación preferentemente Mg_2TiO_4 , mientras que con una proporción de 1:1 la fase más favorable es $MgTiO_3$ y con un exceso de TiO_2 se forma $MgTi_2O_5$. El ajuste del tamaño de partícula medio de los titanatos de metal alcalino-térreo de 0,25 hasta 0,5 μ m se efectúa especialmente mediante la temperatura o duración de la calcinación. Esencial para el ajuste de una distribución de la granulometría estrecha es aquí una temperatura de calcinación baja, que deberá encontrarse por debajo de 1000° , preferentemente entre 700 hasta $900^\circ C$.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1.-

En una caldera, dotada de agitador, se introducen 15,8 kg de lodo de hidrolizado de TiO_2 conteniendo un 31% en peso de TiO_2 y con 1,46 kg de NaOH, al 40% se ajusta a un pH de 10. En el transcurso de 1 hora se dosifican simultáneamente a través de dos bombas dosificadoras 19,8 kg de una solución de $MgCl_2$ que contiene un 12,2% de MgO y 11,3 kg de una lejía sódica al 39,5%. Terminada la precipitación se sigue agitando aún durante 5 minutos y a continuación se filtra. La determinación de la velocidad de filtración se efectúa a tra-

vés de tres bujías de filtro que se han cubierto con telas de dralón y que se operan con una depresión de 600 mm de mercurio a temperatura ambiente, ($25 \pm 2^{\circ}\text{C}$). Los lodos de hidróxido precipitados con un 14,7% de sólidos y un 14,8% de sales hidrosolubles se introducen inicialmente y las bujías de filtro con una superficie filtrante de 250cm^2 se sumergen y se cargan en el transcurso de tres minutos. El tiempo de carga se seleccionó de manera que se formase una capa de torta de filtración de unos 20 mm de espesor. Después de la carga se sustituye el líquido de filtro inicial por agua de lavado, durante un tiempo determinado se succiona el agua de lavado a través de la torta de filtración reduciéndose así la proporción de sales hidroxolubles. Para establecer condiciones comparables se selecciona en los ejemplos un tiempo de lavado de 9 minutos. A continuación se succiona durante dos minutos hasta secar.

El espesor de la torta de filtración se determinó en 21 mm y la torta de filtración húmeda se pesó con 2,8 kg con un contenido en sólidos de un 34%. Por cálculo esto dió una capacidad de filtro de 214 kg/h/m^2 . Después de calcinar durante una hora a 900°C en un horno de mufla se midió el contenido de sales solubles en agua en un 1,4% conforme a DIN 53 197 B. El pigmento blanco de MgTiO_3 formado se caracteriza por una capacidad blanqueadora de 240 según DIN 53 192. Los pigmentos tienen alta pureza y una gran variedad de aplicaciones.

EJEMPLO 2.-

Se procede análogo al ejemplo 1 agregándose al final de la precipitación un 1,1% de Al_2O_3 como sulfato de aluminio. El contenido en sólidos después del precipitado

ascendió a un 14,5% con un contenido en sal de un 13,5%. Después de un período de aspiración de 3 minutos y un tiempo de lavado de 9 minutos se obtuvo una torta de filtración de 20 mm y 2,7 kilos.

5 Con un contenido en sólidos de un 32,3% se calcula el rendimiento del filtro en 192 kg por h por m². Después del recocido se determinó el contenido en sales hidrosolubles en un 2,4% en peso, la capacidad blanqueadora ascendió a 200.

10 EJEMPLO 3.-

 Conforme al ejemplo 1 se efectuó la precipitación del hidróxido de magnesio mediante adición simultánea de una solución al 33% de cloruro de magnesio y lejía sódica al 40% con un pH de 10 al hidrolizado de TiO₂ presentado, que se utilizó con un 5% de exceso. Después del precipitado
15 contenía la suspensión de hidróxido un 15,4% en peso de sólidos, y un 13,9% de sales en forma disuelta. Después de un período de succión de 3 minutos, un tiempo de lavado de 9 min y una succión de secado durante 2 minutos quedó una torta de
20 filtración de 2,6 kg y 20 mm de espesor. Con un contenido en sólidos de un 37,1% se calcula un rendimiento del filtro de 212 kg/h/m². Después de calcinar durante hora a 900°C contenía el pigmento un 1,5% en peso de sales hidrosolubles. La capacidad blanqueadora era de 195.

25 EJEMPLO 4.-

 Se introducen inicialmente 15,4 kg de lodo de hidrolizado de TiO₂ con un 31% de YtO₂ y, según el ejemplo 1, se agregan 577 g de NaOH para ajustar el pH a 11,0. Con este valor se efectuó el precipitado del Mg(OH)₂ mediante dosificación simultánea de 19,8 kg de solución de MgCl₂ con un
30

12,2% de MgO y 11,3 kg de una lejía sódica al 39,5%. La filtración con un contenido en sólidos en el lodo de un 15,3% y un contenido en sal de un 15,2% dió después de succionar durante 3 minutos, lavar durante 9 minutos y secar durante 2 minutos una torta de filtración de 2,2 kilos con un espesor de 18 mm y con ello, con un residuo de secado de un 37,6%, un rendimiento del filtro de 183 kg/h/m². El contenido en sales hidrosolubles después de la calcinación (una hora a 900°C) ascendió a un 1,3% en peso y la capacidad blanqueadora a 195.

EJEMPLO 5.-

Se trabajó conforme al ejemplo 1 excepto que el precipitado del hidróxido de Mg se efectuó durante cuatro horas a un pH de 10. La capacidad del filtro se calculó en 229 kg/h/m². El pigmento corresponde en sus propiedades al producto del ejemplo 1.

EJEMPLO 6.-

Como comparación se modificó el procedimiento de obtención de la presente invención de la precipitación con un pH constante y se introdujeron inicialmente 15,7 kg de lodo de hidrolizado de TiO₂ con un 30,7% de TiO₂. Se agregó toda la lejía de cloruro de magnesio y a continuación se ajustó en el transcurso de una hora el pH a 10 con lejía sódica al 40%. La ulterior elaboración se efectuó como descrito en el ejemplo 1. Con esta variante del procedimiento se formó un producto de precipitación de mala filtración y lavado que no se pudo filtrar bajo condiciones industriales. El contenido el sólidos ascendió a un 14,9%, las sales hidrosolubles, a un 16,0%. Después de un tiempo de succión de 3 minutos y un tiempo de lavado de 9 minutos se obtuvo una torta de filtración de solo 6 mm de espesor y de 765 g de peso. Con un conte-

nido en sólidos de la torta de filtración húmeda de un 39,9% se obtuvo un rendimiento de filtración de solo 65 kg/h/m². Después de la calcinación (1 h a 900°C) ascendió la proporción de sales hidrosolubles solo a un 4,5%, la capacidad de blanqueo se determinó en 200.

EJEMPLO 7.-

También este ejemplo sirve como comparación. Al lodo de hidrolizado de TiO₂ se le agregó toda la lejía sódica y a continuación se ajustó con solución de cloruro de Mg del pH a 10,0. Las cantidades correspondieron exactamente al ejemplo 1. Después de haber precipitado el hidróxido ascendió el contenido en sólidos y de sal a un 30,9%. El tratamiento de las bujías de filtro durante 3 minutos y lavado durante un período 3 veces más largo, se obtuvo una torta de filtración con un espesor de 5 mm y un peso de 580 g. Para un contenido en sólidos de un 39,6% se calculó la capacidad del filtro en 52 kg/h/m². Después de calcinar durante una hora a 900°C a MgTiO₃ se obtuvo un pigmento blanco conteniendo un 15,7% de sales hidrosolubles y que por lo tanto era inadecuado para su ulterior uso. La capacidad de blanqueo del pigmento de titarato de Mg se determinó en 60.

EJEMPLO 8.-

Mediante precipitación según el ejemplo 1 a un pH de 10 se produce un precipitado de 0,5 moles de hidróxido de Zn y 1,5 moles de hidróxido de Mg por mol de lodo de hidrolizado de TiO₂ introducido inicialmente, referido al TiO₂. Después de precipitar asciende el contenido en sólidos a un 10,7%, referido a los óxidos, y a un 28,2% con las sales disueltas. El producto se filtro, se succionó durante 3 minutos, se lavó durante 9 minutos y se secó durante 1 minutos. El

rendimiento del filtro ascendió en este procedimiento a 192 kg/h/m². Después de una calcinación durante una hora a 900°C se obtuvo un pigmento mixto de (Mg_{0,75}Zn_{0,25})₂TiO₃ de estructura espinel que contenía 0,8% de sales hidrosolubles y después de una molturación seca se podía emplear directamente para la pigmentación de papel y lacas.

EJEMPLO 9.-

Como comparación se agregaron las soluciones según el ejemplo 8 consecutivamente a lodo de hidrolizado de TiO₂. Después de la adición de la lejía sódica al hidrolizado de TiO₂ se mezclaron lejía de cloruro de Mg y de cloruro de Zn que se agregó gota a gota. Para el mismo tiempo de succión, lavado y secado como en el ejemplo 8 la capacidad del filtro ascendió solo a 36 kg/h/m². El pigmento blanco obtenido después de calcinar durante una hora a 900°C contenía un 4,3% de sales hidrosolubles, presentaba una alta solubilidad en ácido y por lo tanto no era adecuado como pigmento blanco.

EJEMPLO 10.-

Como comparación las mismas cantidades como en el ejemplo 8 y 9 se reaccionaron con la diferencia de que inicialmente se agregó lejía de cloruro de Mg-Zn al lodo del hidrolizado de TiO₂ seguido de la introducción de solución de hidróxido sódico. Después de la precipitación se obtuvo un lodo que se puede considerar como no filtrable, que con un contenido en sólidos de un 30% con sal y un 10,5% sin sal después de un tiempo de succión de 3 mn, un tiempo de lavado de 9 min, y un tiempo de secado de 3 min, dió un rendimiento de filtración de 61 kg/h/m². Después de la calcinación el espinel de Zn, Mg contenía un 25,8 % de sales hidrosolubles y era por lo tanto inadecuado para la pigmentación de papel o

lacas.

5 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.

REIVINDICACIONES

1- Procedimiento para la obtención de titanatos de metal alcalino-térreo o de zinc por precipitación de hidróxidos de zinc o de metal alcalino-térreo en presencia de dióxido de titanio finamente particulado o de lodo de hidrolizado de TiO_2 , filtración, en caso dado lavado y calcinación, caracterizado porque los hidróxidos, mediante la adición simultánea de una solución de zinc o de metal alcalino-térreo y una solución alcalina al dióxido de titanio de partícula fina y/o lodo de hidrolizado de dióxido de titanio introducidos inicialmente se precipita a un pH lo más constante posible por encima de 8, y la suspensión resultante se calcina a temperaturas superiores a 500° , obteniéndose así el titanato.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la suspensión de TiO_2 está en un pH de unos 10 a 12.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la calcinación se efectúa a unos $700 - 900^\circ C$.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque comprende magnesio y la suspensión de TiO_2 se ajusta a un pH alrededor de 10.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la proporción molar entre titanio y magnesio es de 1:0,3 a 1:3, produciendo la calcinación un $MgTi_2O_5$, $MgTiO_3$ y Mg_2TiO_4 en dependencia de la proporción molar.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque simultáneamente se agrega asimismo una sal soluble de como mínimo otro metal o de fósforo, boro o si-

