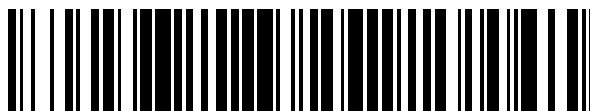


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 138**

51 Int. Cl.:

**C01G 23/047** (2006.01)

**C01G 23/053** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2009 E 09784150 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 2297041**

54 Título: **Método para producir óxido de titanio microcristalino**

30 Prioridad:

**07.07.2008 FI 20085707**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**13.03.2013**

73 Titular/es:

**SACHTLEBEN PIGMENTS OY (100.0%)**

**Titaanitie**

**28840 Pori, FI**

72 Inventor/es:

**LAMMINMÄKI, RALF-JOHAN y**

**NIINIMÄKI, JOHANNA**

74 Agente/Representante:

**SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro**

**ES 2 398 138 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para producir óxido de titanio microcristalino

- 5 La invención se refiere a un método para producir dióxido de titanio microcristalino fino en forma de rutilo, con un tamaño de cristal inferior a 15 nm.

**Antecedentes de la invención**

- 10 Normalmente, dióxido de titanio microcristalino se refiere a dióxido de titanio,  $TiO_2$ , con tamaños de cristal de 5 a 10 veces más pequeños que los de dióxido de titanio pigmentario. Normalmente, el tamaño de cristal de dióxido de titanio microcristalino es del orden de 10 a 100 nm, dando como resultado propiedades ópticas de alta transmisión de luz visible. Por otro lado, la radiación ultravioleta se filtra bien, es decir, se absorbe y se refleja por el dióxido de titanio transparente. Por consiguiente, el dióxido de titanio microcristalino se usa en diversas aplicaciones tales como
- 15 en protectores solares en los que se requieren transparencia superior y protección UV. Para estas aplicaciones, los mejores resultados se logran con dióxido de titanio microcristalino en forma de rutilo. Una ventaja de los cristales de dióxido de titanio en forma de rutilo es la protección UV más amplia proporcionada en comparación con la forma de anatasa.

- 20 El dióxido de titanio microcristalino se produce mediante métodos asociados con desafíos particulares para lograr un tamaño de cristal pequeño controlado, una distribución de tamaño de cristal estrecha y una forma cristalina adecuada, y además para prevenir la propensión de las partículas a aglomerarse, y para mejorar la dispersabilidad de las mismas. Además, los requisitos para los procedimientos de producción son normalmente una eficacia económica, y el uso de materiales y etapas de procedimiento ecológicamente aceptables.

- 25 Hay diversos métodos para producir dióxido de titanio microcristalino, tales como métodos en fase de gas y métodos partiendo de precipitados acuosos. Normalmente, en los métodos en fase de gas, se forma en primer lugar anatasa en el procedimiento de cristalización del dióxido de titanio, puesto que es una forma estructural termodinámicamente más estable en las fases iniciales del crecimiento del cristal. Esto da como resultado a menudo una mayor área de superficie específica de dióxido de titanio en forma de anatasa debido a cristales formados más pequeños. Esto es especialmente cierto para la reacción en fase gas con una alta velocidad de reacción, es decir, el tiempo de reacción más corto no es suficiente para el crecimiento de cristal real de la forma de rutilo. Con este método, pueden producirse cristales en forma de rutilo elevando la temperatura de reacción suficientemente, haciendo la temperatura superior que la forma de rutilo sea termodinámicamente más favorable. Sin embargo, al aumentar fuertemente los
- 30 tamaños de cristal por tales temperaturas de reacción altas, ya no pueden lograrse tamaños de 10 nm.

- El documento US 5 698 177 da a conocer una síntesis en fase de gas para la producción de  $TiO_2$  en la que se usan dopantes compatibles con  $TiCl_4$  que van a volatilizarse para la modificación de las propiedades físicas de  $TiO_2$ . Se menciona  $SiCl_4$  como un posible dopante que permite maximizar la cantidad de la forma de anatasa y minimizar el
- 35 tamaño de partícula de la misma, aumentando por tanto el área de superficie específica del producto final. Sin embargo, la manipulación de  $TiCl_4$  es extremadamente difícil. Es muy reactivo y propenso a formar compuestos de cloro en la fase de gas. Además, los requisitos de pureza para la reacción en fase de gas son altos puesto que todas las impurezas entrarán en el cristal de dióxido de titanio en la etapa de quemado. El control de la fase de anatasa y el área de superficie específica del mismo se presenta en el documento en el que la proporción de la forma de rutilo permanece por debajo del 17%.

- El documento EP 1514846 da a conocer síntesis en fase de gas llevadas a cabo con plasma, usando un precursor de  $SiO_2$  principalmente para la prevención de la aglomeración, reduciendo por tanto la cantidad de partículas con
- 40 tamaños excesivos y aumentando el área de superficie específica.

- Una patente previa del solicitante, el documento EP 0444798, describe un procedimiento acuoso para la producción de óxido de titanio microcristalino en forma de rutilo, que tiene un tamaño de cristal de menos de 100 nm. En el procedimiento, se trata en primer lugar dióxido de titanio hidratado sólido con una base, preferiblemente con hidróxido de sodio acuoso para alcanzar un pH alcalino. Después de eso, se acidifica el precipitado tratado con la
- 45 base con ácido clorhídrico que tiene una concentración final ajustada entre 8 y 25 g/l. El precipitado obtenido mediante los tratamientos con base y ácido se neutraliza, preferiblemente hasta un pH de 4 a 6. Con este procedimiento, se obtiene dióxido de titanio con la proporción de la forma de rutilo del 99,5%, y un tamaño de cristal normalmente del orden de 25 nm, obteniéndose tamaños de cristal de incluso tan sólo 15 nm mediante una selección adecuada de los parámetros de procedimiento.

- El documento US 5 536 448 da a conocer la producción de  $TiO_2$  dendrítico o asteroidal mediante un procedimiento en fase líquida. Se añade una base a una dispersión acuosa de dióxido de titanio hidratado para ajustar el pH a un valor neutro, seguido por calentamiento de la mezcla hasta una temperatura entre 90 y 100°C. El producto obtenido se dispersa adicionalmente en agua y se mezcla con ácido clorhídrico en una razón molar de HCl con respecto a
- 50  $TiO_2$  de 1-4:1. La dispersión se envejece a de 85 a 100°C durante varias horas, dando lugar a micropartículas de  $TiO_2$  dendrítico o asteroidal. Estas partículas de producto pueden recubrirse por ejemplo con oxihidratos u óxidos de

silicio suspendiendo el producto de dióxido de titanio en agua y añadiendo una sal de silicio soluble en agua a la disolución así obtenida. El recubrimiento depositado sobre las superficies de las partículas de dióxido de titanio mejora la dispersabilidad del producto y la estabilidad de la dispersión.

5 También puede producirse óxido de titanio microcristalino mediante hidrólisis térmica de oxocloruro de titanio tal como se describe por ejemplo en Bekkerman, L.I.; Dobrovoï'skii, I.P.; Ivakin, A.A. Effects of the composition of titanium(IV) solutions and precipitation conditions on the structure of the solid phase. Russ. J. Inorg. Chem. 1976, 21, 223-226, o mediante neutralización, por ejemplo calentando una mezcla de oxocloruro de titanio y un disolvente hasta 60°C, adición de NaOH y calcinando el producto así obtenido, tal como se da a conocer en el documento EP  
10 1443023. La desventaja de estos procedimientos es normalmente el hecho de que el material de partida para la disolución de oxocloruro, tetracloruro de titanio, es difícil de manipular debido a su propensión a vaporizarse y, además, debido al enfriamiento necesario durante la dilución. Además, el uso del método de este tipo está asociado normalmente con problemas de corrosión, riesgos de seguridad y costes de producción relativamente altos.

15 Y.-H. Zhang *et al.*: "Investigations of mesoporous and microporous nanocrystalline silicon doped titania". Materials Letters, vol. 57, 2003, páginas 4108-4113 da a conocer un procedimiento para obtener dióxido de titanio microcristalino que tiene titania en forma de rutilo tras la etapa de calcinación, y que tiene un tamaño de cristal inferior a 15 nm. Se obtiene titania dopada con sílice mezclando ortotitanato de tetrapropilo con tetraetoxisilano en un disolvente no acuoso tal como butanodiol.

20 P. Cheng *et al.*: "Preparation and characterization of silica doped titania photocatalyst through the sol-gel method", Materials letters, vol 57, 2003, páginas 2989-2994 da a conocer procedimientos acuosos para producir titania dopada con sílice en general.

25 El objeto de la presente invención es proporcionar dióxido de titanio microcristalino en forma de rutilo, que tiene transmisión superior de luz visual y capacidad para inhibir la radiación UV. Otro objeto es producir dióxido de titanio microcristalino en forma de rutilo mediante un método seguro e industrialmente viable.

### Breve descripción de la invención

30 La invención proporciona un método según la reivindicación 1 para la producción de dióxido de titanio microcristalino, y un producto según la reivindicación 12 producido mediante el método según la reivindicación 1.

35 Los inventores han encontrado que se obtiene un tamaño de cristal extremadamente pequeño del producto de dióxido de titanio formado mediante la adición de vidrio soluble al método para producir un producto de dióxido de titanio en forma de rutilo en un procedimiento industrial acuoso. Además, se obtiene un producto final que tiene propiedades deseadas que satisfacen los requisitos para las aplicaciones mediante el ajuste óptimo de la concentración de ácido clorhídrico en una fase adecuada del método.

40 El producto obtenido es muy transparente y proporciona una protección UV superior que lo hace por tanto adecuado como componente de filtro UV en la industria cosmética, y en diversos barnices usados para recubrimientos tales como conservantes de madera y similares. El producto según la invención es particularmente adecuado para aplicaciones que requieren transparencia superior en el intervalo de luz visible, combinada con filtrado concomitante del intervalo UV. Por ejemplo, puede mencionarse electrónica óptica tal como luces LED como otras aplicaciones  
45 adecuadas, para las que el alto índice de refracción y la excelente transparencia del dióxido de titanio en forma de rutilo son características importantes.

### Descripción detallada de la invención

50 En el método de la invención, una sustancia que contiene titanio se convierte en una forma adecuada de una manera conocida para producir un material de partida para la producción de dióxido de titanio. Dicha sustancia que contiene titanio puede ser ilmenita, una forma enriquecida de la misma u otra materia prima impura de dióxido de titanio que permite la producción de material de partida que contiene titanio. Dicho material de partida para dióxido de titanio se produce preferiblemente a partir de ilmenita. Preferiblemente, dicho material de partida para dióxido de  
55 titanio comprende sustancialmente dióxido de titanio hidratado.

Dicho material de partida para dióxido de titanio es preferiblemente un precipitado de dióxido de titanio hidratado sólido lavado obtenido a partir de ilmenita mediante un procedimiento de sulfato. Más preferiblemente, se produce a partir de ilmenita, una forma enriquecida de la misma u otra materia prima impura o dióxido de titanio tal como se describe en el documento EP 0444798.  
60

Dicho material de partida para dióxido de titanio puede ser también un compuesto de titanio de cualquier procedimiento comercial que puede precipitarse o recristalizarse, preferiblemente oxocloruro de titanio. Lo más preferiblemente, dicho oxocloruro de titanio se produce a partir de titanato de sodio.  
65

El producto de dióxido de titanio que puede obtenerse mediante el método de la invención es microcristalino, con un

tamaño de cristal de menos de 15 nm, preferiblemente menos de 12 nm, lo más preferiblemente menos de 11 nm, según los parámetros seleccionados para el procedimiento de producción, y que influyen en el tamaño de cristal.

5 El tamaño de cristal y la forma de cristal del dióxido de titanio microcristalino, en forma de rutilo, pueden controlarse mediante el método de la invención. En el producto de dióxido de titanio, la proporción de la forma de cristal de rutilo es de más del 70%, preferiblemente más del 90%, lo más preferiblemente más del 99%, tal como el 99,5%. El porcentaje de la forma de rutilo se controla según la aplicación deseada mediante la adición combinada de silicio y ácido clorhídrico. En esencia, la adición sustancial de silicio y una baja concentración de ácido clorhídrico da como resultado un porcentaje de rutilo de aproximadamente el 70%, mientras que una adición de silicio inferior y una concentración de HCl superior producen porcentajes de rutilo de más del 99,5%.

15 Según el primer aspecto de la invención, el producto de dióxido de titanio microcristalino se produce mediante un procedimiento acuoso. Preferiblemente, en este caso, la disolución del procedimiento es principalmente una mezcla acuosa o una disolución. Más preferiblemente, se usa una suspensión acuosa, que también contiene materia sólida que precipita en diversas fases. En al menos una etapa del procedimiento de normalmente múltiples etapas, se usa un compuesto que contiene silicio para dotar al producto de dióxido de titanio de dicho tamaño de cristal pequeño. La adición de dicho compuesto que contiene silicio inhibe el crecimiento de cristales de dióxido de titanio en forma de rutilo, dando como resultado por tanto el producto de dióxido de titanio microcristalino final.

20 Según la primera realización preferible del primer aspecto de la invención, el material de partida de dióxido de titanio se trata en primer lugar con una base para producir un valor de pH alcalino. En ese caso, el material de partida de dióxido de titanio se suspende en agua, dando por tanto una suspensión que tiene una consistencia de entre 250 y 450 g/l. Dicha base se añade a esta suspensión. Dicha base es preferiblemente una disolución acuosa de hidróxido de sodio, llevándose a cabo el tratamiento a una temperatura elevada. La concentración de la base se ajusta preferiblemente para dar la equivalencia de aproximadamente 300 a 350 g de NaOH/l de H<sub>2</sub>O. La temperatura elevada es preferiblemente de aproximadamente 60°C o superior. La suspensión se agita preferiblemente a esta temperatura durante más de una hora.

30 En el caso de que el material de partida de dióxido de titanio sea un producto intermedio del procedimiento de sulfato, tal como dióxido de titanio hidratado, dicho tratamiento con una base para dar titanato de sodio soluble en ácido clorhídrico se lleva a cabo preferiblemente a aproximadamente 95°C o superior, preferiblemente durante dos horas. El tratamiento puede realizarse en un reactor agitado calentado indirectamente mediante vapor. El pH del producto intermedio tras el tratamiento con la base es preferiblemente de más de 11.

35 El precipitado de titanio obtenido tras el tratamiento con la base se lava preferiblemente mientras está todavía caliente, o con agua caliente, preferiblemente con agua de menos de 60°C, y se filtra. El objeto del lavado es obtener un precipitado libre de iones sulfato, permitiendo por tanto el examen del resultado del lavado usando la prueba de cloruro de bario, tal como se conoce. Después de eso, el precipitado libre de sulfatos, y que contiene sodio, se suspende en agua para dar una suspensión que tiene una concentración de dióxido de titanio que oscila entre 100 y 250 g/l, preferiblemente entre 170 y 210 g/l.

45 Se añade un compuesto que contiene silicio a este precipitado tratado con una base, o al producto intermedio. Dicho compuesto de silicio se añade preferiblemente como una disolución acuosa, preferiblemente a una temperatura elevada, preferiblemente a una temperatura de más de 50°C mientras se agita. Es necesario que dicho compuesto de silicio esté en una forma soluble en agua para distribuirlo tan uniformemente como sea posible como un adyuvante en la disolución bajo tratamiento durante la cristalización de TiO<sub>2</sub>. Por tanto, la homogeneidad de las reacciones que tienen lugar puede controlarse y, por consiguiente, se obtiene un producto de dióxido de titanio de calidad muy uniforme. Los compuestos de silicio están normalmente en una forma soluble en condiciones alcalinas, y por tanto el pH de la disolución debe ser de más de 9,8.

50 Preferiblemente, el compuesto de silicio de la invención es sustancialmente un silicato soluble en agua, más preferiblemente vidrio soluble. El término "vidrio soluble" se refiere a una disolución concentrada de silicatos de sodio, incluyendo sustancialmente ortosilicato de sodio (Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) y metasilicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) (número CAS 6834-92-0), fácilmente solubles en agua. El compuesto de silicio que va a añadirse está preferiblemente en forma de una disolución acuosa. La concentración de la disolución de vidrio soluble que va a añadirse al procedimiento es de más de 60 g/l de SiO<sub>2</sub>.

60 Tras el tratamiento con la base y la adición del compuesto que contiene silicio, el precipitado o suspensión del mismo se trata con ácido clorhídrico ajustándose la concentración final del mismo al valor deseado que oscila entre 15 y 65 g/l, preferiblemente entre 30 y 50 g/l, y más preferiblemente entre 30 y 40 g/l, según la cantidad deseada de la forma de rutilo y requisitos económicos para el procedimiento. Como ácido, se usa preferiblemente ácido clorhídrico concentrado (al 37% en peso). La concentración de HCl se controla mediante valoración, y se reajusta si es necesario. Tras la adición del ácido, la temperatura de la suspensión se eleva preferiblemente hasta el intervalo de 80 a 100°C, temperatura a la que la suspensión se somete a ebullición preferiblemente mientras se agita durante 65 de 20 a 180 minutos. El tiempo de adición de ácido clorhídrico depende del tamaño del lote. Se encontró que la adición de silicio reduce el tamaño de cristal, pero por otro lado favorece la formación de la forma de anatasa. Esto

se compensa ajustando la concentración de ácido para producir un producto final que contiene una proporción superior de la forma de rutilo.

5 Preferiblemente, el compuesto que contiene silicio puede añadirse también después del tratamiento con el ácido. En este caso, se encuentra que el silicio previene la formación de rutilo y reduce la fotoactividad del dióxido de titanio, es decir, mejora su fotoestabilidad, lo que es una propiedad deseable por ejemplo en aplicaciones cosméticas. Por otro lado, se considera que la forma de anatasa es más preferible por ejemplo para la producción de un fotocatalizador superior y eficaz con una alta fotoactividad y baja fotoestabilidad. El resultado es por tanto un producto de dióxido de titanio con calidad mejorada y resistencia superior. Además, el producto lavado puede calentarse todavía en un horno a alta temperatura sin crecimiento del tamaño de cristal de dióxido de titanio. Este tratamiento térmico puede reducir sustancialmente el área de superficie específica, y mejorar la estabilidad térmica del producto final. Tal como se conoce, las propiedades de dispersión de los productos aumentan sustancialmente mediante áreas de superficie específica inferiores. Una mejor estabilidad al calor, que significa que no se producen cambios físicos o químicos en el producto a medida que la temperatura se eleva, es una propiedad preferible por ejemplo en diversas aplicaciones catalíticas en las que las temperaturas son altas. Un tamaño de cristal pequeño de dióxido de titanio es una ventaja en tales casos.

20 También puede añadirse el compuesto que contiene silicio al producto lavado, que está en la "etapa de recubrimiento" en la que las propiedades del dióxido de titanio pueden ajustarse para hacerlas más adecuadas para diversas aplicaciones tal como se conoce. Por ejemplo, puede ajustarse de este modo la fotoestabilidad y dispersabilidad del dióxido de titanio.

25 La suspensión se neutraliza tras el tratamiento con la base, la adición del compuesto que contiene silicio o cualquier adición adicional, y tras el tratamiento con el ácido. La neutralización se realiza preferiblemente con hidróxido de sodio. La concentración de la disolución de hidróxido de sodio es normalmente de al menos 200 g/l, preferiblemente de entre 200 y 400 g/l. En este contexto, el término neutro se refiere a un valor de pH entre 4 y 6, preferiblemente entre 5 y 6. La suspensión neutralizada se mezcla preferiblemente durante de 10 a 60 minutos, según la cantidad de la misma. Se provoca que el silicio añadido se adhiera sobre el dióxido de titanio que se forma mediante la neutralización.

30 Tras la neutralización, el precipitado, es decir, el producto de dióxido de titanio terminado, se filtra, se lava con agua y se seca de una manera conocida *per se*, preferiblemente a de 95 a 110°C. Este producto puede procesarse adicionalmente de una manera conocida, tal como mediante calcinación.

35 Antes del tratamiento con el ácido, la cantidad del compuesto de silicio que va a añadirse según la invención es de entre el 0,5 y el 10% en peso, preferiblemente entre el 2 y el 3%, lo más preferiblemente entre el 2 y el 2,5%, expresada como SiO<sub>2</sub> y basándose en TiO<sub>2</sub>. Puede encontrarse que el silicio se incorpore casi completamente en el producto final, es decir, la cantidad de silicio en el producto final corresponde a la añadida al procedimiento de producción. En el caso de que la etapa de tratamiento con silicio se realice tras el tratamiento con el ácido, la cantidad que va a añadirse en esta etapa es preferiblemente inferior al 40%, preferiblemente del 2 al 39%, preferiblemente del 10 al 30%, en peso, expresada como SiO<sub>2</sub> y basándose en TiO<sub>2</sub>.

45 Según la segunda realización del primer aspecto de la invención, se prepara una disolución básica, preferiblemente una disolución de hidróxido de sodio, y se le añade un compuesto de silicio. A esta mezcla, se le añade adicionalmente material de partida de dióxido de titanio, siendo dicho material preferiblemente oxiclورو de titanio sustancialmente, más preferiblemente una disolución acuosa del mismo. El pH de la mezcla se ajusta a un intervalo entre 4 y 7 con una base, seguido por filtración y secado del precipitado formado, es decir, el producto de dióxido de titanio.

50 La concentración de la disolución básica, preferiblemente la disolución de hidróxido de sodio, puede oscilar por ejemplo entre 200 y 400 g/l. La disolución básica puede calentarse, preferiblemente hasta aproximadamente 60°C. Antes del ajuste del pH, la mezcla puede calentarse, preferiblemente hasta un valor inferior a 90°C.

55 El oxiclورو de titanio es preferiblemente una disolución de oxiclورو de titanio comercial con una concentración de Ti que oscila entre 150 y 300 g/l, expresada como TiO<sub>2</sub>. Con el ácido clorhídrico presente en la disolución de oxiclورو de titanio, la concentración de ácido clorhídrico de la mezcla puede elevarse hasta un valor de entre 20 y 25 g/l, al que la mezcla puede someterse a ebullición preferiblemente durante menos de una hora antes de la neutralización.

60 Preferiblemente, el compuesto que contiene silicio es sustancialmente un silicato soluble en agua, preferiblemente vidrio soluble. El compuesto de silicio que va a añadirse está preferiblemente en forma de una disolución acuosa. Más preferiblemente, la concentración de la disolución de vidrio soluble que va a añadirse al procedimiento es de más de 60 g/l de SiO<sub>2</sub>.

65 En esta realización, el compuesto que contiene silicio se añade para dotar al producto final de dicho compuesto, expresado como SiO<sub>2</sub>, en una cantidad del 0,5 al 5%, preferiblemente del 1 al 2,5%, más preferiblemente del 1,5 al

2%, en peso, basándose en  $\text{TiO}_2$ .

5 Una ventaja de esta realización es que se logra un tamaño de cristal incluso más pequeño mediante una adición de silicio inferior que en la versión descrita en primer lugar, es decir, el tamaño de cristal pequeño deseado se obtiene más fácilmente.

10 Según un segundo aspecto de la presente invención, puede prepararse una disolución de base, preferiblemente una disolución de hidróxido de sodio. Puede añadirse adicionalmente material de partida de dióxido de titanio, preferiblemente oxiclورو de titanio sustancialmente a dicha disolución, preferiblemente como una disolución acuosa. El pH de la mezcla se ajusta con una base a un valor de entre 4 y 7, seguido por filtración y secado del precipitado, el producto de dióxido de titanio, así formado.

15 La concentración de la disolución de base usada puede oscilar por ejemplo entre 300 y 800 g/l. La disolución de base puede calentarse, preferiblemente hasta aproximadamente 60°C. Antes del ajuste del pH, la mezcla puede calentarse, preferiblemente hasta una temperatura inferior a 90°C.

20 El oxiclورو de titanio es preferiblemente una disolución de oxiclورو de titanio comercial con una concentración de Ti que oscila entre 150 y 300 g/l, expresada como  $\text{TiO}_2$ . Con el ácido clorhídrico presente en la disolución de oxiclورو de titanio, la concentración de ácido clorhídrico de la mezcla puede elevarse hasta un valor de entre 20 y 25 g/l, al que la mezcla puede someterse a ebullición preferiblemente durante menos de una hora antes de la neutralización.

25 Con este método, se obtiene un producto de dióxido de titanio microcristalino que tiene un tamaño de cristal de 10 nm, siendo la proporción de rutilo en el producto de más del 70%, preferiblemente más del 90%, lo más preferiblemente más del 99%.

30 Según el tercer aspecto de la invención, se obtiene un producto de dióxido de titanio microcristalino mediante los métodos descritos anteriormente, reduciéndose el tamaño de cristal del producto hasta un valor inferior a 15 nm. Este producto formado está en forma de rutilo, que tiene un porcentaje de rutilo de más del 70%, preferiblemente más del 90%, lo más preferiblemente más del 99%. El producto se caracteriza porque dependiendo del método de producción, contiene preferiblemente altas cantidades de silicio en su estructura, como parte del producto de dióxido de titanio, y no convencionalmente, por ejemplo como un recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  depositado sobre la superficie externa del producto de dióxido de titanio terminado tal como se conoce. La cantidad de silicio en la estructura es de desde el 0,5 hasta el 10%, preferiblemente del 2 al 3%, más preferiblemente del 2 al 2,5%, en peso, expresada como  $\text{SiO}_2$  basándose en  $\text{TiO}_2$ , antes de cualquier tratamiento de recubrimiento con un compuesto de silicio.

35 La invención se ilustrará ahora con ejemplos no limitativos.

## 40 Ejemplos

### Ejemplo comparativo 1

45 La producción de dióxido de titanio mediante el método de sulfito comienza con una reacción de ilmenita enriquecida con ácido sulfúrico. Se disuelve la torta de reacción sólida formada por medio de agua y desechos de ácido. Se eliminan las impurezas y se separa el sulfato de hierro mediante cristalización. Se concentra la disolución que contiene el titanio, y se precipita el dióxido de titanio hidratado mediante hidrólisis. Se lava esta masa precipitada en varias etapas para liberarla de sales.

50 Según el documento EP 0444798, se proporcionan aproximadamente 10 toneladas de esta masa de precipitado de dióxido de titanio hidratado lavado, expresada como  $\text{TiO}_2$ , y se suspenden en agua para dar una consistencia de 300 a 400 g/l, siendo 350 g/l el valor deseado. La suspensión así obtenida se hace fuertemente básica hasta un valor de pH de más de 11, mediante la adición de 15 toneladas de NaOH como una disolución acuosa que tiene una concentración de 700 g/l a 60°C. Se eleva la temperatura de la suspensión hasta 95°C, seguido por agitación de la mezcla durante dos horas a esta temperatura. Durante este tratamiento, la masa de dióxido de titanio hidratado reacciona con el álcali para producir titanato de sodio sólido, seguido por eliminación de los iones sulfato lavando la suspensión con agua caliente hasta que no se encuentran sulfatos en el filtrado durante la precipitación con cloruro de bario.

60 Se suspende la torta de filtrado que contiene sodio libre de sulfatos en agua para dar una suspensión con una concentración, expresada como dióxido de titanio, de aproximadamente 180 g/l, seguido por calentamiento hasta 70°C mientras que se agita constantemente. Después de eso, se ajusta el contenido en ácido de la suspensión al valor deseado, que es en este caso de 25 g/l, mediante la adición de ácido clorhídrico concentrado (al 37%, en peso). Se controla la concentración de HCl mediante valoración, y se reajusta si es necesario. Se eleva adicionalmente la temperatura de la suspensión hasta 90°C, temperatura a la que la suspensión se somete a ebullición durante 120 min. mientras se agita.

65

## ES 2 398 138 T3

Tras el tratamiento con ácido clorhídrico, se deja enfriar la suspensión hasta aproximadamente 60°C, seguido por neutralización con hidróxido de sodio de 300 g/l, hasta un valor de pH de 5,5. Se agita la suspensión durante 30 minutos, seguido por filtración, lavado con agua y secado del precipitado a 105°C. Se determinan el porcentaje de rutilo (R%), los tamaños medios de cristales de las fases de rutilo y anatasa, y el contenido en SiO<sub>2</sub> del producto. Se presentan los resultados obtenidos en la tabla 1 a continuación.

### Ejemplos 2 a 12

Se preparan óxido de titanio y oxihidrato de titanio tal como se describe en el ejemplo 1, seguido por el tratamiento del oxihidrato de titanio con una base tal como se describe en el ejemplo 1, sustancialmente según el documento EP 0444798.

Después de eso, se suspende la torta de filtrado que contiene sodio libre de sulfatos en agua para dar una suspensión con una concentración de aproximadamente 180 g/l, expresada como dióxido de titanio. Se ajusta el contenido en SiO<sub>2</sub> de la suspensión hasta un valor deseado mediante la adición de vidrio soluble que tiene un contenido en SiO<sub>2</sub> de 63 g/l, calentándose la suspensión hasta 70°C mientras se agita constantemente. Se presentan cantidades deseadas de vidrio soluble en la tabla 1. En los ejemplos 2 a 6, la adición de SiO<sub>2</sub> presente en vidrio soluble se mantuvo constante, al 2% en peso basándose en TiO<sub>2</sub>, mientras que la concentración de ácido clorhídrico varía entre 25 y 55 g/l. Los ejemplos 7 a 9 se llevan a cabo con una adición del 2,5% de SiO<sub>2</sub>, mientras que la concentración de ácido clorhídrico varía. Los ejemplos 10 a 12 se llevan a cabo con una adición del 3% de SiO<sub>2</sub>, respectivamente.

Después de eso, se ajusta la concentración de ácido de la suspensión a los valores deseados presentados en la tabla 1, mediante la adición de ácido clorhídrico concentrado (al 37%, en peso). La concentración de HCl se controla mediante valoración y se reajusta si es necesario. Se eleva adicionalmente la temperatura de la suspensión hasta 90°C, a la que la suspensión se somete a ebullición durante 120 min. mientras se agita.

Tras el tratamiento con ácido clorhídrico, se deja enfriar la suspensión hasta aproximadamente 60°C, seguido por neutralización con hidróxido de sodio de 300 g/l, hasta un valor de pH de 5,5. Se agita la suspensión durante 30 minutos, seguido por filtración, lavado con agua y secado del precipitado a 105°C. Se determinan el porcentaje de rutilo (% de R), los tamaños de cristal medios de las fases de rutilo y anatasa en el producto mediante difracción de rayos X (nm), determinándose el contenido en SiO<sub>2</sub> del producto en tanto por ciento en peso en relación a TiO<sub>2</sub>.

Se presentan los resultados obtenidos en la tabla 1 a continuación.

Los resultados presentados en la tabla 1 muestran claramente la influencia de SiO<sub>2</sub> sobre la reducción del tamaño de cristal, y la de la concentración de ácido clorhídrico sobre la formación de rutilo, aumentando los porcentajes de rutilo con concentraciones de ácido clorhídrico crecientes.

Se determinaron el porcentaje de rutilo, y los tamaños de cristal de las fases mediante el método de difracción de rayos X de una manera conocida.

Tabla 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Vidrio soluble añadido, calculado como % de SiO <sub>2</sub>	0	2	2	2	2	2	2,5	2,5	2,5	3	3	3
HCl (g/l)	25	25	35	45	50	55	45	55	65	45	55	65
% de R	>99,5	69,5	76	80	>99,5	83	70	77,5	>99,5	76	85,5	86,5
Rutilo (nm)	15	13	10	9	8	8	9	8	8	8	8	7
Anatasa (nm)	0	4	4	4	0	3	4	4	0	4	4	4
Contenido en SiO <sub>2</sub>	0,03	2,04	2,06	2,00	2,10	2,10	2,60	2,60	2,60	3,02	3,03	3,03

### Ejemplos 13 a 16

Se suspenden aproximadamente 114 g de TiO<sub>2</sub> como una torta de filtro que contiene sodio, producida según el ejemplo 1, en agua para obtener una suspensión con una concentración de aproximadamente 186 g/l, calculada

como dióxido de titanio. Se añade vidrio soluble con un contenido en SiO<sub>2</sub> de 63 g/l a la suspensión para dar una concentración de SiO<sub>2</sub> del 2,5% en peso, basándose en TiO<sub>2</sub>. Se calienta la suspensión hasta 70°C mientras se agita constantemente.

- 5 Después de eso, se añade ácido clorhídrico concentrado a la suspensión durante un minuto para producir una concentración de ácido clorhídrico de aproximadamente 65 g/l. Se eleva adicionalmente la temperatura de la suspensión hasta 90°C, a la que la suspensión se somete a ebullición durante 120 min. mientras se agita. Tras el tratamiento con ácido clorhídrico, se deja enfriar la disolución hasta aproximadamente 60°C.
- 10 Se añade la cantidad deseada de SiO<sub>2</sub> en forma de vidrio soluble, seguido por neutralización con hidróxido de sodio hasta un valor de pH de 5,3. Se agita la suspensión durante 30 minutos, seguido por filtración de la suspensión y lavado con agua. Se seca la torta en un horno rotatorio a 240°C durante 120 min., y se calcina a 550°C durante 90 min. La muestra del ejemplo 13, sin embargo, no se calcinó.
- 15 Se presentan los resultados en la tabla 2.

Tabla 2

	13	14	15	16
Vidrio soluble como SiO <sub>2</sub> [%]	0	20%	30%	40%
% de R	>99,5	70	69	66
Tamaño de cristal de rutilo mediante difracción de rayos X, nm	7	9	10	10
SiO <sub>2</sub> (análisis de recubrimiento)		19,5	26,4	32,8

- 20 Los resultados en la tabla 2 muestran que el SiO<sub>2</sub> añadido tras la ebullición con ácido clorhídrico previene la formación de rutilo y el crecimiento de cristal en etapas de tratamiento posteriores tales como secado y calcinación.

#### Ejemplo 17

- 25 Se suspenden 5100 g de TiO<sub>2</sub> como una torta de filtro que contiene sodio producida según el ejemplo 1 en agua para dar una suspensión con una concentración de dióxido de titanio de aproximadamente 183 g/l.

Se añade vidrio soluble que contiene 63 g/l de SiO<sub>2</sub> a la suspensión para dar una concentración de SiO<sub>2</sub> del 2,2% en peso de TiO<sub>2</sub>. Se calienta la suspensión hasta 70°C mientras se agita constantemente. Después de eso, se añade ácido clorhídrico concentrado a la suspensión durante aproximadamente 15 minutos para dar una concentración de HCl de 44,1 g/l. Se eleva adicionalmente la temperatura de la suspensión hasta 90°C, a la que la suspensión se somete a ebullición durante 120 min. mientras se agita. Tras el tratamiento con HCl, se deja enfriar la disolución hasta aproximadamente 60°C. Se añaden 15,9 litros de vidrio soluble, equivalentes al 20% en peso de SiO<sub>2</sub>, basándose en TiO<sub>2</sub>, seguido por neutralización con hidróxido de sodio para dar un pH de 5,5. Se agita la suspensión durante 30 minutos, seguido por filtración del precipitado, y lavado con agua (siendo la cantidad del agua de lavado aproximadamente 10 veces superior a la de titanio). Se suspende la torta en agua y se seca por pulverización (Gea Niro A/S (id. 092-1203-00)). El porcentaje de rutilo medido a partir del producto es superior al 99,5%, en peso, siendo el tamaño de cristal promedio de rutilo de 10 nm, y siendo el contenido en SiO<sub>2</sub> del 11,08%.

#### 40 Ejemplos 18 y 19

Se calcina el producto secado por pulverización preparado tal como se describe en el ejemplo 17 en un horno de tambor rotatorio a 650°C, seguido por suspensión del producto para dar una consistencia de 400 g/l. Se divide la suspensión en dos partes. A una parte (ejemplo 18), se le añade glicerol en una cantidad del 20% en peso de TiO<sub>2</sub>. Se agita la mezcla durante 45 minutos y se seca por pulverización. A la otra parte (ejemplo 19), se le añade glicerol en una cantidad del 13% en peso de TiO<sub>2</sub>. Se agita la mezcla durante 45 minutos y se seca por pulverización.

Se midieron los siguientes parámetros del producto:

	18	19
Tamaño de cristal mediante difracción de rayos X [nm]	10	10
R [%]	>99,5	>99,5
BET [m <sup>2</sup> /g]	91	88



% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,22
% de SiO <sub>2</sub>	10,55	10,51
% de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,008	0,017

Se midió el área de superficie específica mediante el método BET con adsorción de nitrógeno.

### Ejemplo 20

5

Se suspenden 5100 g de TiO<sub>2</sub> como una torta de filtro que contiene sodio producida según el ejemplo 1 en agua para dar una suspensión con una concentración de dióxido de titanio de 203 g/l. Se añade vidrio soluble que contiene 63 g/l de SiO<sub>2</sub> a la suspensión para dar una concentración de SiO<sub>2</sub> del 2,2% en peso de TiO<sub>2</sub>. Se calienta la suspensión hasta 70°C mientras se agita constantemente. Después de eso, se añade ácido clorhídrico concentrado a la suspensión durante aproximadamente 15 minutos para dar una concentración de HCl de 36 g/l. Se eleva adicionalmente la temperatura de la suspensión hasta 90°C, a la que la suspensión se somete a ebullición durante 45 min. mientras se agita. Tras el tratamiento con HCl, se deja enfriar la disolución hasta aproximadamente 60°C. Se añaden 19,5 litros de vidrio soluble, equivalentes al 25% en peso de SiO<sub>2</sub>, basándose en TiO<sub>2</sub>, durante 30 minutos. Se deja que la temperatura descienda hasta un valor no inferior a 75°C. Tras agitar durante 45 minutos a 75°C, se eleva el pH con hidróxido de sodio hasta un valor de 9,5. Tras agitar adicionalmente durante 45 minutos a 75°C, se realiza la neutralización con ácido sulfúrico (al 30% en peso) para dar un valor de 4,5. Se agita la suspensión durante 30 minutos, seguido por control y ajuste del pH si es necesario. Se añade agua destilada fría para reducir la temperatura hasta aproximadamente 60°C. Ajuste del pH a 60°C hasta un intervalo entre 4,5 y 4,7 si es necesario. Se toman 5 ml de la suspensión, se filtran y se lavan usando un dispositivo de filtración Moore a escala de laboratorio (filtro de succión). Se seca una pequeña cantidad a 105°C.

20

Se analizaron los siguientes parámetros del producto:

Sales solubles, $\mu$ S/cm	73
Fotoestabilidad	29
pH del producto seco	6,8
% de R	76,5
Tamaño de cristal de rutilo mediante difracción de rayos X, nm	11
Tamaño de cristal de anatasa mediante difracción de rayos X, nm	4
SiO <sub>2</sub> (análisis de recubrimiento)	19,8

### Ejemplo 21

25

Se usa oxiclورو de titanio comercial (producido por Kronos) como fuente de titanio, con un contenido en Ti de 205 g/l calculado como TiO<sub>2</sub>, siendo el contenido en HCl de 321 g/l. Con el tratamiento con HCl, se fija como objetivo un contenido en HCl de 20 a 25 g/l.

30

Se calientan 0,800 litros de una disolución de hidróxido de sodio con una concentración de 342 g/l hasta 60°C. Se añaden 4,5 ml de vidrio soluble con un contenido en SiO<sub>2</sub> de 63 g/l. Se añaden 1,068 litros de oxiclورو de titanio a la disolución durante 5 minutos. Tras agitar durante 5 minutos, y calentar hasta 80°C a una velocidad de 1°C/min., la mezcla se somete a ebullición a esta temperatura durante 30 minutos, mientras se mezcla constantemente. Se ajusta el pH con hidróxido de sodio a un valor de 6, y se deja que se mezcle durante 30 minutos. Se filtra el precipitado y se seca a 105°C. El % de R del producto analizado es superior al 99,5% en peso, siendo el tamaño de cristal de rutilo de 5 nm.

35

### Ejemplo 22

40

Se usa oxiclورو de titanio comercial como fuente de titanio como en el ejemplo 21, con un contenido en Ti de 205 g/l calculado como TiO<sub>2</sub>, siendo el contenido en HCl de 321 g/l. Con el tratamiento con HCl, se fija como objetivo un contenido en HCl de 12 g/l.

45

Se calientan 0,494 litros de una disolución de hidróxido de sodio con una concentración de 760 g/l hasta 60°C. Se añaden 1,068 litros de oxiclورو de titanio a la disolución durante 5 minutos. Tras agitar durante 5 minutos, y calentar hasta 80°C a una velocidad de 1°C/min., la mezcla se somete a ebullición a esta temperatura durante 30 minutos, mientras se agita constantemente. Se ajusta el pH con hidróxido de sodio a un valor de 6 y se deja que se mezcle durante 30 minutos. Se filtra el precipitado y se seca a 105°C. El % de R del producto analizado es superior

al 99,5% en peso, siendo el tamaño de cristal de rutilo de 10 nm. Aunque el tamaño de cristal del dióxido de titanio producido de esta manera es pequeño, puede reducirse adicionalmente mediante la adición de un compuesto de silicio, tal como vidrio soluble como en el ejemplo 21, reduciendo por tanto el tamaño de cristal hasta la mitad en comparación con el resultado obtenido en este ejemplo.

5

**REIVINDICACIONES**

1. Método para producir dióxido de titanio microcristalino en forma de rutilo que tiene un tamaño de cristal inferior a 15 nm mediante un procedimiento acuoso, **caracterizado porque** al menos en una etapa del método, se usa un compuesto que contiene silicio para dotar a dicho producto de dióxido de titanio de un tamaño de cristal pequeño.
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el método comprende las etapas de
  - a) tratar un material de partida de dióxido de titanio con una base para dar un valor de pH alcalino, y
  - b) añadir el compuesto que contiene silicio a un precipitado obtenido en la etapa a), y
  - c) tratar el precipitado obtenido en la etapa b) con ácido clorhídrico ajustado a una concentración final que oscila entre 15 y 65 g/l, y
  - d) neutralizar el precipitado obtenido en la etapa c).
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** el material de partida de dióxido de titanio comprende sustancialmente dióxido de titanio hidratado.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado porque** dicho compuesto que contiene silicio se añade en una cantidad para dar un producto final con un contenido de dicho compuesto, calculado como SiO<sub>2</sub>, que oscila entre el 0,5 y el 10%, preferiblemente entre el 2 y el 3%, más preferiblemente entre el 2 y el 2,5%, en peso de TiO<sub>2</sub>.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 2-4, **caracterizado porque** en la etapa c), la concentración final de ácido clorhídrico se ajusta para que esté entre 15 y 65 g/l, preferiblemente entre 30 y 50 g/l, más preferiblemente entre 30 y 40 g/l.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 2-5, **caracterizado porque**, en el método, dicho compuesto que contiene silicio se añade después de la etapa de tratamiento con ácido clorhídrico c), antes de la etapa de neutralización d).
7. Método según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la cantidad del compuesto de silicio que va a añadirse después de la etapa de tratamiento con ácido clorhídrico c) y antes de la etapa de neutralización d) en el producto final, calculado como SiO<sub>2</sub>, es inferior al 40%, preferiblemente entre el 2 y el 39%, más preferiblemente entre el 10 y el 30%, en peso de TiO<sub>2</sub>.
8. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque**
  - a) se añade el compuesto de silicio a una disolución básica, y
  - b) se añade un material de partida de dióxido de titanio a la disolución de la etapa a), y
  - c) se ajusta el pH de la mezcla obtenida en la etapa b) entre 4 y 7, y
  - d) se filtra y se seca el precipitado así formado.
9. Método según la reivindicación 1 u 8, **caracterizado porque** el material de partida de titanio comprende sustancialmente oxiclорuro de titanio.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1, 8 ó 9, **caracterizado porque** dicho compuesto de silicio se añade en una cantidad para dar un producto final con un contenido en dicho compuesto, calculado como SiO<sub>2</sub>, que oscila entre el 0,5 y el 5%, preferiblemente entre el 1 y el 2,5%, más preferiblemente entre el 1,5 y el 2%, en peso de TiO<sub>2</sub>.
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, **caracterizado porque** dicho compuesto de silicio comprende silicato soluble en agua, preferiblemente vidrio soluble.
12. Producto de dióxido de titanio microcristalino producido mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, que tiene un tamaño de cristal inferior a 15 nm, en el que la proporción de rutilo en forma de cristal es de más del 70% y en el que la estructura del mismo comprende entre el 0,5 y el 10% en peso de silicio calculado como SiO<sub>2</sub> y basándose en TiO<sub>2</sub>, antes de cualquier tratamiento de recubrimiento con un compuesto de silicio.

13. Producto según la reivindicación 12, **caracterizado porque** la proporción de rutilo en forma de cristal es de más del 90%, más preferiblemente más del 99%.
- 5 14. Producto según la reivindicación 12 ó 13, **caracterizado porque** la estructura del mismo comprende entre el 2 y el 3% en peso de silicio, más preferiblemente entre el 2 y el 2,5%, calculado como  $\text{SiO}_2$  y basándose en  $\text{TiO}_2$ , antes de cualquier tratamiento de recubrimiento con un compuesto de silicio.