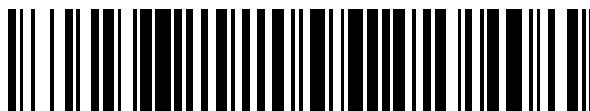


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 418 845**

51 Int. Cl.:

C01G 49/02 (2006.01)

C09C 1/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2006 E 10154720 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 2186779**

54 Título: **Óxido de hierro que contiene dióxido de titanio cristalino precipitado y proceso para la fabricación del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.08.2013

73 Titular/es:

**ROCKWOOD ITALIA SPA (100.0%)
VIA REISS ROMOLI 44/12
10148 TORINO, IT**

72 Inventor/es:

**MENINI, CLAUDIA y
SERGI, MARINO**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 418 845 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

Óxido de hierro que contiene dióxido de titanio cristalino precipitado y proceso para la fabricación del mismo

5 **[0001]** La presente invención se refiere a partículas de óxido de hierro recubiertas con dióxido de titanio cristalino, obtenibles mediante un proceso según se define en la reivindicación 1. La invención se refiere además al uso del material fotocatalíticamente activo resultante.

10 **Antecedentes de la invención**

[0002] En el pasado se han propuesto diferentes tecnologías dirigidas a la cuestión del recubrimiento de una capa de soporte con dióxido de titanio, por ejemplo, las *técnicas pirogénicas*. Por ejemplo, el documento US 20030037705 da a conocer un polvo de dióxido de titanio que contiene óxido de hierro, el cual se obtiene mediante hidrólisis a la llama de FeCl_3 y TiCl_4 . Sin embargo, esto da como resultado una mezcla de los dos óxidos, y no se da a conocer ninguna indicación de fase cristalina alguna. El documento JP 2004231927 revela la deposición de Ti_2O_3 sobre partículas de sol de sílice dispersando conjuntamente sol de sílice y partículas de trióxido de dititanio obtenidas mediante cocción de una mezcla de hidruro de titanio y dióxido de titanio en una atmósfera inerte.

20 **[0003]** Además, se han propuesto *procesos electroquímicos* para recubrir capas de soporte con dióxido de titanio, por ejemplo, en "Formation on nanoporous titanium oxide films on silicon substrates using an anodization process", Yu et al., *Nanotechnology*, 2006, 17, 808-814, una película porosa de dióxido de titanio se deposita sobre un sustrato de silicio mediante procesos electroquímicos.

25 **[0004]** La mayor parte de las publicaciones trata sobre *técnicas hidrolíticas*. Por ejemplo, el documento US2004120884 revela el recubrimiento de partículas portadoras, tales como polímeros orgánicos, con un sol de partículas de dióxido de titanio obtenidas después de varias etapas del proceso. En esta publicación no se da a conocer ninguna fase cristalina del recubrimiento final. Además, el documento US 5837050 da a conocer un proceso para elaborar un sol de hierro que contiene cristalito de rutilo, en donde el material final es una solución de partículas de rutilo recubiertas con óxido de hierro. El documento US 6.566.300 revela la preparación de un fotocatalizador por impregnación de zeolita ZSM-5 con una solución de tetraisopropóxido de titanio. Se describe otro proceso de recubrimiento en el documento JP 2004161978, en el que una partícula de pigmento, como una sustancia inorgánica, se recubre con dióxido de titanio, y a continuación el pigmento recubierto se calcina. No se ofrece ninguna indicación de una fase de dióxido de titanio cristalino. Yamabi et al., *Chem. Mater.*, 2002, 14, 609-614, describen la precipitación de dióxido de titanio a partir de una solución con un pH por debajo de 2 a temperatura ambiente, y se puede obtener una fase anatasa o rutilo, en función del pH y de la concentración de titanio (IV). No obstante, es necesario adicionar cloruro de bario como intercambiador iónico, y la solución se debe dejar a 60 °C durante varios días. Penpolcharoen et al., *J. Adv. Oxide. Technol.*, 2002, 5, 1, describen un método sol/gel para recubrir partículas de nano-hematitas y hematites coloidal con dióxido de titanio. En la etapa final del proceso, el material se calcina a 873K. Se obtienen ambas fases del dióxido de titanio, aunque no se logra un control de las proporciones relativas de las fases. El documento EP 0 282 329 B1 da a conocer óxido de hierro micáceo en escamas que se recubre hidrotérmicamente con dióxido de titanio de tipo rutilo en presencia de sales de Zn, Sn, Sb, Li. Es necesario calcinar la capa de recubrimiento a una temperatura que va desde 500 °C a 1.000 °C. Yin et al., *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 1694-1703, dan a conocer una suspensión de dióxido de titanio amorfo que, por tratamiento hidrotérmico bajo condiciones ácidas, conduce a la formación de una mezcla de nanocristalitos de anatasa, brookita y rutilo. El proceso dado a conocer en este documento conlleva un tratamiento en autoclave a 150 °C durante 21 h.

45 **[0005]** Gennari y Pasquevich, *J. Material Sci.*, 1998, 22, 1571-1578, describen un proceso en el cual una mezcla física de anatasa, rutilo (anatasa 95 %) y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se calienta a una temperatura por encima de 400 °C para estudiar la cinética de la transformación de fase del TiO_2 . La presencia de óxido de hierro potencia la conversión de anatasa en rutilo debido a que iones Fe^{3+} que se difunden dentro de los cristales de TiO_2 permiten la formación de vacantes de oxígeno. Sato et al., *J. Material Sci.*, 2006, 41, 1433-1438, describen una precipitación homogénea de TiO_2 dopado tipo N, a partir de una solución orgánica de TiCl_3 . El material requiere calcinaciones para convertirse en TiO_2 dopado con nitrógeno cristalino. La composición de la fase depende del pH de la solución de precipitación y del cambio del disolvente de anatasa a rutilo o brookita.

55 **[0006]** Cuando se consulta la técnica anterior, es evidente que resulta difícil obtener dióxido de titanio que se estratifique uniformemente sobre un soporte. Muchas de las publicaciones citadas no logran en absoluto una fase de cristal, y algunas de aquellas que dan a conocer un proceso que da como resultado una, o tal vez la otra, fase de dióxido de titanio cristalino, no pueden garantizar las proporciones de la composición de la fase de cristal. Por lo tanto, existe una necesidad de un proceso mediante el cual se pueda controlar la composición de la fase de cristal del dióxido de titanio cambiando algunas de las condiciones operativas.

60 **[0007]** Otra de las necesidades consiste en depositar dióxido de titanio con una estructura nanocristalina. Además, muchos de los procesos de la técnica anterior resultan ser bastante costosos y elaborados, por ejemplo incluyen etapas de calcinación o tratamiento en autoclave. De este modo, existe una necesidad adicional de un proceso para la

deposición de dióxido de titanio sobre un soporte, el cual sea sencillo y rentable.

Resumen de la invención

5 **[0008]** Es un objetivo de la presente invención proporcionar partículas de óxido de hierro que comprendan dióxido de titanio cristalino para su uso como material fotocatalíticamente activo.

10 **[0009]** La solución a los objetivos anteriores se proporciona por medio de los productos descritos en las reivindicaciones independientes adjuntas a la presente. A partir de una combinación de las características de las reivindicaciones dependientes con las correspondientes de las reivindicaciones independientes surgen realizaciones preferidas.

15 **[0010]** La presente invención proporciona un pigmento de óxido de hierro que contiene dióxido de titanio cristalino precipitado, en donde la carga de TiO_2 final en el pigmento de óxido de hierro es de hasta el 50% en peso, en referencia al peso seco total de los pigmentos cargados, obtenible mediante un proceso, que comprende las etapas de:

a. adicionar una solución acuosa de por lo menos una sal de titanilo a una dispersión de pigmento de óxido de hierro para formar una mezcla de reacción;

20 b. precipitar dióxido de titanio sobre dicho pigmento de óxido de hierro adicionando un álcali, en donde el dióxido de titanio se precipita por lo menos parcialmente en una forma cristalina;

c. aislar el pigmento resultante de óxido de hierro que contienen dióxido de titanio con respecto a la mezcla de reacción;

25 en donde la dispersión de pigmento de óxido de hierro y/o la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de por lo menos 50 °C, y el pH de la mezcla de reacción durante la adición de la solución de sal de titanilo y/o el álcali a la dispersión de pigmento de óxido de hierro se mantiene por debajo de 6 y en donde el pigmento de óxido de hierro se selecciona de óxido de hierro amarillo, óxido de hierro rojo y mezclas de los mismos.

30 **[0011]** Preferentemente, la precipitación de dióxido de titanio se realiza mediante adición simultánea o secuencial de por lo menos un álcali a la mezcla de reacción. Esto se puede realizar, por ejemplo, adicionando la solución de sal de titanilo a la dispersión de partículas de óxido de hierro simultáneamente con el álcali, por ejemplo, a la dispersión de partículas de óxido de hierro se le pueden adicionar simultáneamente la solución de sal de titanilo y una solución de álcali independiente. Alternativamente, se puede lograr la precipitación mediante la adición de una mezcla preformada de la por lo menos una sal de titanilo y un álcali a la dispersión de partículas de óxido de hierro.

40 **[0012]** Cuando se adicionan simultáneamente la solución de sal de titanilo y el álcali a la dispersión de partículas de óxido de hierro, el pH de la mezcla de reacción se controla preferentemente según se define en la reivindicación 1, de manera que el pH de la mezcla de reacción durante la adición de sal de titanilo y/o solución de álcali a la dispersión de partículas de óxido de hierro se mantenga para controlar la composición de la mezcla de fase de cristal del dióxido de titanio. Se puede lograr un control del pH, por ejemplo, controlando la alimentación de la sal de titanilo y/o la solución de álcali.

45 **[0013]** Después de la adición completa de la solución de sal de titanilo y la adición simultánea de solución de álcali a la dispersión de partículas de óxido de hierro, el pH de la mezcla de reacción se puede neutralizar a un pH en el intervalo de aproximadamente entre 5,5 y 7,5, preferentemente entre 6 y 7, típicamente 6,5 mediante la adición de álcali adicional.

50 **[0014]** En el proceso, la adición simultánea de álcali se puede detener o interrumpir, respectivamente, antes de completar la adición de la solución de sal de titanilo, y, en ese caso, la solución residual de sal de titanilo se puede adicionar a la mezcla de reacción sin la adición de más álcali, dando como resultado típicamente una caída del pH.

55 **[0015]** Alternativamente, la precipitación de dióxido de titanio se puede lograr adicionando el álcali sustancialmente después de completar la adición de la solución de sal de titanilo.

60 **[0016]** Mediante la selección adecuada de la secuencia de etapas del proceso, las condiciones de pH del proceso, la elección del álcali y la sal de titanilo, la temperatura, la concentración de reactantes, la agitación y similares, el proceso de la invención permite la precipitación de fases de cristal de dióxido de titanio específicas o mezclas de las mismas. Partiendo de los mismos reactantes (óxido de hierro, sal de titanilo y una base), el proceso de la invención permite lograr diferentes fases de cristal de dióxido de titanio sobre las partículas de óxido de hierro. La precipitación de dióxido de titanio se puede dirigir hacia una fase de cristal pura, anatasa sustancialmente pura o rutilo sustancialmente puro (según se detecte mediante análisis por XRD), y también a una fase mixta en la que las dos fases de cristal estén presentes simultáneamente con relaciones diferentes sobre el soporte de óxido de hierro.

5 [0017] Los procesos resultan específicamente ventajosos, ya que permiten el recubrimiento de partículas de óxido de hierro con fases de cristal definidas de dióxido de titanio a una temperatura baja, con el uso de reactantes fácilmente disponibles y económicos. En el proceso descrito en la presente, las partículas resultantes de óxido de hierro que contienen dióxido de titanio se aíslan de la mezcla de reacción separando los sólidos, por ejemplo, por filtración, lavado y secado a bajas temperaturas.

10 [0018] Para producir fases de cristal definidas de dióxido de titanio sobre las partículas de óxido de hierro, los procesos no requieren sustancialmente ninguna etapa de alta temperatura, tal como recocido o calcinación a temperaturas elevadas o tratamiento en autoclave, tal como se usa frecuentemente en la técnica anterior. Las etapas de alta temperatura como la calcinación y el recocido incluirán etapas de procesado a temperaturas por encima de 150 °C, lo cual no es deseable y, típicamente, no es necesario con el proceso de la presente invención.

15 [0019] En el proceso aquí descrito, presente invención, sustancialmente ninguna etapa del proceso implica temperaturas por encima de 150 °C, y, particularmente, el secado de las partículas recubiertas con dióxido de titanio se puede realizar a temperaturas por debajo de 150 °C, preferentemente por debajo de 130 °C, por ejemplo, a aproximadamente 120 °C, o incluso 110 °C, obteniéndose al mismo tiempo recubrimientos de dióxido de titanio cristalino.

20 Descripción de las figuras

[0020]

25 **Fig. 1:** cristales de goetita recubiertos con TiO_2 , según se describe en el Ejemplo 1 (rutilo): se logra una buena cobertura. El microanálisis de los puntos a1) y a3) muestra la presencia solamente de titanio mientras que el punto a2) muestra tanto hierro como titanio.

30 **Fig. 2:** cristales de hematites recubiertos con TiO_2 , según se describe en el Ejemplo 3 (rutilo): se logra una buena cobertura. El microanálisis del punto b1) detectó la presencia tanto de hierro como de titanio.

Fig. 3: espectros XRD de goetita recubierta con TiO_2 en referencia al Ejemplo 1: el ancho pico presente en la región de los 31,8° indica que hay presente dióxido de titanio en la forma de rutilo, y la anchura del pico indica la presencia de cristallitos muy pequeños de dióxido de titanio rutilo.

35 **Fig. 4:** espectros XRD de goetita recubierta con TiO_2 en referencia al Ejemplo 2: el ancho pico presente en la región de los 29° indica que hay presente dióxido de titanio en la forma de anatasa, y la anchura del pico indica la presencia de cristallitos muy pequeños de dióxido de titanio anatasa. El pico de la anatasa está algo distorsionado debido a la superposición con el pico de la goetita a 30,6°.

40 **Fig. 5:** espectros XRD de goetita recubierta con TiO_2 en referencia al Ejemplo 9: son visibles las dos fases de TiO_2 y el porcentaje relativo en peso es 34 % de anatasa y 66 % de rutilo. Hay presentes picos de goetita anatasa y rutilo, los dos picos de TiO_2 son anchos debido al tamaño tan pequeño del cristallito.

45 **Fig. 6:** espectros XRD de hematites recubierta con TiO_2 en referencia al Ejemplo 4: la única fase de TiO_2 presente es anatasa. En este ejemplo se observa un pico de anatasa característico ya que no hay superposición con picos de hematites.

Descripción detallada de la invención

50 [0021] En esta exposición, se proporciona un proceso para la fabricación de partículas de óxido de hierro recubiertas con dióxido de titanio cristalino, en donde una solución acuosa de por lo menos una sal de titanilo se adiciona a una dispersión de óxido de hierro para formar una mezcla de reacción, y se precipita dióxido de titanio sobre las partículas de óxido de hierro por adición de por lo menos un álcali.

55 [0022] La dispersión de óxido de hierro es típicamente una dispersión altamente agitada de partículas de óxido de hierro en un disolvente o mezcla de disolventes adecuados. Los disolventes adecuados pueden comprender agua, disolventes orgánicos tales como, por ejemplo, un alcohol o un hidrocarburo, y cualesquiera mezclas de los mismos. Típicamente, la dispersión comprenderá agua como el único disolvente.

60 [0023] Para distribuir uniformemente las partículas de óxido de hierro en la dispersión, la remoción, preferentemente a altas velocidades, tal como es sabido en la técnica, es un método adecuado de agitación para mantener las partículas dispersadas uniformemente.

[0024] Las partículas de óxido de hierro son pigmentos de óxido de hierro seleccionados de óxido de hierro amarillo,

5 óxido de hierro rojo, goetita, y hematitas, así como cualesquiera mezclas de los mismos. Las partículas de óxido de hierro pueden tener un tamaño de partícula comprendido entre 0,01 y 100 micras. Las partículas de óxido de hierro pueden tener un área superficial comprendida entre aproximadamente 5 y 200 m²/g. Los ejemplos de partículas de óxido de hierro adecuadas son óxidos de hierro disponibles comercialmente en Rockwood, tales como Ferroxide[®] amarillo 48, Ferroxide[®] 49 (óxidos de hierro amarillos), Ferroxide[®] rojo 212 (óxido de hierro rojo), o AC2544P (óxido de hierro amarillo transparente).

10 **[0025]** El tamaño medio de las partículas para los ferroxide amarillos es 100x500 nm, para el óxido de hierro rojo el tamaño de las partículas está entre 90 y 100 nm, mientras que el óxido transparente tiene un tamaño de partícula de 10x100 nm. El área superficial del Ferroxide[®] amarillo 48 es 19 m²/g, para el Ferroxide amarillo 49 el área superficial es 17 m²/g, para el Ferroxide[®] rojo 212 el área superficial es 14 m²/g, mientras que para óxidos de hierro transparentes el área superficial está entre 100 y 120 m²/g.

15 **[0026]** En general, en el proceso descrito en la presente, la dispersión de óxido de hierro que tiene una concentración definida se remueve a una velocidad definida y se calienta a una cierta temperatura. Posteriormente, la solución de sal de titanio se puede adicionar a la dispersión durante un cierto tiempo simultáneamente con una solución de un álcali o por pasos, o el álcali se adiciona sustancialmente después de que se haya completado la adición de la sal de titanilo.

20 **[0027]** Alternativamente, el álcali se adiciona únicamente después de completar la adición de sal de titanilo. Después de la adición del precursor de dióxido de titanio, se ajusta el pH (si es necesario, a un valor entre 5 y 8 con un álcali). La mezcla de reacción resultante se puede filtrar, lavar, y los sólidos se pueden secar en un horno.

25 **[0028]** Preferentemente, la concentración de partículas de óxido de hierro en la dispersión está entre aproximadamente 1 y aproximadamente 500 g/l, preferentemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 250 g/l y, más preferentemente entre aproximadamente 50 y aproximadamente 150 g/l.

30 **[0029]** La expresión "solución de sal de titanilo", tal como se usa en la presente, se refiere en general a una solución de por lo menos una sal de titanilo y/o sal de titanio en un disolvente adecuado. La solución de sal de titanilo comprende preferentemente una solución acuosa de por lo menos una sal de titanilo o titanio seleccionada de entre sulfato de titanilo, cloruro de titanio u otras sales de titanio halogenadas, nitrato de titanio, oxalato de titanilo y cualesquiera mezclas de los mismos, de la forma más preferente sulfato de titanilo. Típicamente, la solución acuosa de sal de titanilo es ácida o se puede acidificar por adición de cualquier ácido mineral adecuado, preferentemente ácido sulfúrico o nítrico o clorhídrico.

35 **[0030]** Preferentemente, la concentración total de sales de titanilo en la solución acuosa está entre aproximadamente 10 y aproximadamente 500 g/l, calculada como TiO₂, preferentemente entre aproximadamente 50 y aproximadamente 300 g/l.

40 **[0031]** El álcali puede ser cualquier material reactante alcalino o alcalinotérreo, tal como una base en forma sólida o preferentemente como un líquido, y se selecciona preferentemente de entre soluciones acuosas de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, hidróxido de magnesio, hidróxido amónico y cualesquiera mezclas de los mismos, preferentemente una solución acuosa de hidróxido de sodio, tal como sosa cáustica. Típicamente, la concentración de la solución alcalina no es crítica, y se puede seleccionar en un intervalo adecuado, por ejemplo, aproximadamente 200 g/l. Preferentemente, la solución acuosa de un álcali está relativamente concentrada.

45 **[0032]** La dispersión de partículas de óxido de hierro se calienta a una temperatura de por lo menos 50 °C, tal como entre aproximadamente 60 °C y 100 °C, más preferentemente entre 80 °C y 100 °C, de forma especialmente preferida entre aproximadamente 85 °C y 100 °C, preferentemente por lo menos 90 °C, y de la forma más preferente aproximadamente 95 °C. Preferentemente, la mezcla de reacción se mantiene también a dichas temperaturas durante la adición de la solución de sal de titanilo y/o solución de álcali.

50 **[0033]** En una realización ejemplificativa de la presente exposición, la precipitación de dióxido de titanio se realiza mediante una adición simultánea o secuencial de por lo menos un álcali a la mezcla de reacción. La adición simultánea de la solución de sal de titanilo y el álcali se puede realizar, por ejemplo, usando una mezcla preformada de la por lo menos una sal de titanilo y el álcali, que comprende típicamente una solución de hidróxido de titanilo. Esta mezcla preformada se puede adicionar de forma continua o secuencial, es decir, por pasos en pequeñas fracciones, a la dispersión de partículas de óxido de hierro. Alternativamente, a la dispersión de partículas de óxido de hierro se le pueden adicionar simultáneamente la solución de sal de titanilo y una solución de álcali independiente.

60 **[0034]** Controlando adecuadamente la velocidad de adición de la solución de sal de titanilo y/o la solución de álcali independiente, y/o la mezcla preformada de sal de titanilo y álcali, se puede hacer variar en gran medida el pH de la mezcla de reacción durante la adición de los otros reactantes. Los solicitantes han observado que, ajustando adecuadamente el pH en la mezcla de reacción, se puede influir en la naturaleza de la fase cristalina de dióxido de titanio aplicada como recubrimiento sobre las partículas de óxido de hierro, en un intervalo de entre 100 % de rutilo y

100 % de anatasa y cualesquiera mezclas de ambas formas de cristal en la relación deseada.

5 **[0035]** El pH de la mezcla de reacción durante la adición de la sal de titanilo y/o la solución de álcali a la dispersión de partículas de óxido de hierro se mantiene por debajo de 6.

[0036] Además, la adición de álcali se puede detener antes de que se haya completado la adición de la solución de sal de titanilo a la dispersión de partículas de óxido de hierro, y a continuación la solución residual de sal de titanilo se adiciona a la mezcla de reacción, dando como resultado una caída del pH.

10 **[0037]** En todas las realizaciones, la mezcla de reacción se puede neutralizar, si fuera necesario, después de completar la adición de la solución de sal de titanilo, a un pH en el intervalo de aproximadamente entre 5,5 y 7,5, preferentemente entre 6 y 7, y de la forma más preferente a aproximadamente 6,5. Esto se realiza típicamente mediante la adición de álcali adicional, según resulte necesario.

15 **[0038]** En realizaciones en las que la adición de álcali se detiene antes de completar la adición de la solución de sal de titanilo, la solución residual de sal de titanilo puede comprender entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 40 % en volumen de la cantidad total de solución de sal de titanilo, de forma preferente aproximadamente el 20 % en volumen. En una realización de este tipo, es posible proporcionar un recubrimiento de dióxido de titanio que comprenda una mezcla de fase anatasa y rutilo en una relación de aproximadamente 2:1 (determinada por XRD).

20 **[0039]** Además, se pueden obtener mezclas de recubrimiento de dióxido de titanio de fase anatasa y rutilo sobre las partículas de óxido de hierro adicionando simultáneamente la solución alcalina junto con el sulfato de titanilo, y manteniendo el pH a un valor relativamente bajo, por ejemplo, a un pH de 3,0 ó menor. Después de completar la adición de la sal de titanilo, la mezcla de reacción se puede neutralizar con álcali adicional a un pH de 6,5. Con este procedimiento, es posible, por ejemplo, producir una mezcla de anatasa y rutilo en una relación de 1:2 (determinada por XRD).

25 **[0040]** En una realización alternativa de la presente exposición, el proceso conlleva en primer lugar adicionar la solución de sal de titanio completamente a la dispersión de partículas de óxido de hierro y, seguidamente, envejecer la mezcla de reacción durante un cierto periodo de tiempo, preferentemente por lo menos 15 minutos, o más preferentemente por lo menos 30 minutos. Preferentemente, la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene, durante el envejecimiento, por encima de 60 °C, preferentemente por encima de 80 °C y, de la forma más preferente, por encima de 90 °C, por ejemplo a 95 °C. Después del envejecimiento, la mezcla de reacción se neutraliza a un pH de aproximadamente 6,5 con una solución acuosa de hidróxido de sodio en una concentración de 200 g/l. Después de esto, la dispersión se puede filtrar, lavar y secar a aproximadamente 110 °C. La fase de dióxido de titanio resultante de este procedimiento es de forma típica sustancialmente 100 % rutilo.

30 **[0041]** En procesos en los que el sulfato de titanilo se adiciona simultáneamente con el álcali, se prefiere mantener el pH a aproximadamente entre 3,5 y 3,7. Después de completar la adición de sal de titanilo, la mezcla de reacción se neutraliza a un pH de aproximadamente 6,5, se filtra, se lava y se seca. La fase de TiO₂ resultante obtenida a partir de este procedimiento es, de forma típica, sustancialmente 100 % anatasa.

35 **[0042]** Con los procesos anteriores, es posible adaptar individualmente las condiciones del proceso con respecto a la fase de cristal del dióxido de titanio requerido en el recubrimiento de las partículas de óxido de hierro. Seleccionando adecuadamente los reactantes, la secuencia de etapas del proceso, la temperatura, el pH y las condiciones del proceso, es posible obtener partículas de óxido de hierro recubiertas con fase anatasa, fase rutilo, cristalina, preferentemente nanocristalina, o cualesquiera mezclas de estas fases de cristal. Las partículas resultantes que contienen dióxido de titanio comprenden preferentemente el TiO₂ en una fase rutilo, una fase anatasa o una mezcla de estas fases de cristal con un tamaño de partícula en el intervalo de entre 1 y 50 nm (determinado por TEM).

40 **[0043]** Por ejemplo, ajustando adecuadamente la acidez de la mezcla de reacción se puede observar una fuerte influencia sobre la fase de cristal del TiO₂ formado. En una mezcla de reacción ácida, por ejemplo, cuando se adiciona una solución ácida de sulfato de titanilo a la dispersión de partículas de óxido de hierro sin la adición de un álcali, el pH está típicamente por debajo de aproximadamente un pH 2, y la neutralización de la mezcla de reacción con álcali después de un cierto periodo de envejecimiento hasta el pH de aproximadamente 6,5 da como resultado la formación de fase 100 % rutilo en el recubrimiento de las partículas de óxido de hierro. Por otro lado, al adicionar simultáneamente o por pasos álcali junto con el sulfato de titanilo y controlar el pH en un intervalo de entre 3 y 4, preferentemente a un pH 3,5, y neutralizar posteriormente la mezcla de reacción, después de completar la adición de sal de titanilo, hasta un pH de 6,5, se observó que la fase de TiO₂ resultante en los recubrimientos de las partículas de óxido de hierro era el 100 % de anatasa. Por lo tanto, sin pretender limitarse a ninguna teoría específica, sobre sustratos cristalinos tales como partículas de óxido de hierro, la precipitación del TiO₂ con valores de pH de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 4 favorecerá la formación de TiO₂ en fase anatasa, mientras que un valor de pH fuertemente ácido durante la precipitación de dióxido de titanio sobre la dispersión de partículas de óxido de hierro favorecerá la formación de TiO₂ en fase rutilo.

5 [0044] La presente invención conlleva la precipitación controlada de dióxido de titanio cristalino que se forma en presencia de partículas de óxido de hierro, y que, basándose en la evidencia micrográfica de las Figs. 1, 2 y 10, parece conllevar la formación de un recubrimiento del dióxido de titanio cristalino sobre la superficie de las partículas de óxido de hierro. No obstante, se puede esperar que haya presentes partículas independientes de dióxido de titanio en cierto grado, y su presencia no limita en modo alguno la invención.

10 [0045] Tal como puede observarse a partir del ejemplo comparativo que se proporciona posteriormente, el uso de soportes no cristalinos, como carbono, o un soporte diferente del óxido de hierro cristalino, produciría condiciones ácidas similares, mientras que el envejecimiento y la posterior neutralización derivarían en anatasa. Por lo tanto, se cree que, además de las condiciones de la reacción, la cristalinidad de las partículas de óxido de hierro también puede tener influencia sobre el tipo de fase de cristal de TiO_2 formada bajo las condiciones de procesamiento específicas seleccionadas.

15 [0046] También la fuerza iónica de las soluciones usadas y la fuerza iónica en la mezcla de reacción final pueden tener igualmente influencia sobre el tipo y la cantidad de las fases de cristal de TiO_2 formadas.

20 [0047] Además, se observó que, a una temperatura constante de la mezcla de reacción, en un proceso de una etapa, en donde la solución de sal de titanilo se adiciona simultáneamente a la dispersión de partículas de óxido de hierro junto con el álcali (a partir de una mezcla preformada o por adición simultánea de solución de sal de titanilo y solución de álcali), se observó la formación de TiO_2 en fase anatasa con valores de pH de aproximadamente 3,5 y superiores, y, con la reducción del valor de pH, se observaron mezclas de anatasa y rutilo con cantidades crecientes de rutilo. Con un pH de aproximadamente 3, la relación de TiO_2 rutilo con respecto a anatasa se situó en aproximadamente 1 a 2, mientras que con valores de pH por debajo de 2 se observó rutilo sustancialmente puro. Esto es coherente con el hallazgo de que en un proceso de 2 etapas, en el que se adiciona en primer lugar la solución de sal de titanilo, y la neutralización con álcali se realiza únicamente después de un periodo de envejecimiento, se observase en cualquier caso sustancialmente un 100 % de rutilo.

25 [0048] En la presente invención, la cantidad de los reactantes usados se selecciona para lograr una carga final de TiO_2 sobre las partículas de óxido de hierro de hasta el 50 % en peso, preferentemente entre el 5 y el 40 %, más preferentemente entre el 10 y el 30 % y de forma particularmente preferente entre el 15 y el 25 % en peso.

30 [0049] Las partículas de óxido de hierro recubiertas con dióxido de titanio cristalino obtenibles mediante el proceso que se describe en el presente documento presentan típicamente propiedades fotocatalíticas y se pueden usar como material fotocatalítico. Específicamente, las partículas de óxido de hierro-titanio precipitado de la invención se pueden usar en diferentes aplicaciones, tales como materiales autolimpiables, materiales antimoldeo y bactericidas, materiales respetuosos con el medio ambiente y anticontaminantes, u otras aplicaciones catalíticas.

35 [0050] La invención se ilustra a continuación de forma adicional por medio de los siguientes ejemplos, que no pretenden limitar el alcance de la invención según se define en las reivindicaciones adjuntas.

40 Métodos

45 [0051] La composición de la fase del dióxido de titanio se analizó con técnicas de difracción de Rayos X. El difractómetro usado fue un Philips X-Pert Pro con una fuente de Rayos X de Co. El análisis cuantitativo se realizó usando un algoritmo Rietveld (software GSAS). Se determinaron áreas superficiales de los óxidos de hierro mediante una BET de un solo punto en un instrumento Monosorb de Quantacrome (Adsorción de nitrógeno). Los valores de los tamaños de las partículas son el tamaño de las partículas primarias y se determinaron por análisis de TEM. Se obtuvieron imágenes de TEM usando un Tecnai F20-ST con un voltaje de aceleración de 200 kV, cañón de emisión de campo (FEG). Resolución de punto de 2,4 Å, límite de información de 1,0 Å, tamaño mínimo del haz de 2 Å.

50 [0052] Los óxidos de hierro usados eran de Rockwood Italia S.p.A., los óxidos de hierro amarillos eran Ferroxiide[®] amarillo 48, Ferroxiide[®] 49, el óxido de hierro rojo era Ferroxiide[®] rojo 212, mientras que el óxido de hierro transparente era AC2544P.

55 Ejemplo 1

60 [0053] Una dispersión de 100 g/l de óxido de hierro amarillo se calentó a 95 °C, y se mantuvo en remoción intensa. Antes de transcurrir una hora se adicionó una solución de 112 g/l de sulfato de titanilo (calculado como TiO_2). La carga de TiO_2 sobre el óxido de hierro fue del 30 % en peso. Al final de la adición, la solución se envejeció durante 30 minutos y, a continuación, se neutralizó en 20 min a un pH=6,5 con solución acuosa de sosa cáustica a una concentración de 200 g/l. La dispersión se filtró, se lavó y se secó a 110 °C. La fase de TiO_2 resultante fue 100 % rutilo (TEM Fig. 1: el Microanálisis de los puntos a1) y a3) muestra la presencia de solamente Titanio mientras que el punto a2) muestra tanto hierro como titanio). (XRD Fig. 3: el ancho pico presente en la región de 31,8° indica que hay presente dióxido de titanio en la forma rutilo y la anchura del pico indica la presencia de cristallitos muy pequeños de dióxido de titanio rutilo).

Ejemplo 2

5 [0054] Una dispersión de 100 g/l de óxido de hierro amarillo se calentó a 95 °C y se mantuvo en remoción intensa. En una hora se adicionó una solución de 112 g/l de sulfato de titanilo (calculado como TiO_2). La carga de TiO_2 sobre el óxido de hierro fue del 30 % en peso. Simultáneamente, se adicionó una solución acuosa de sosa cáustica con una concentración de 200 g/l de tal manera que el pH se mantuviese a 3,5. Al final de la adición de la sal de titanilo, la solución se neutralizó a un pH=6,5 con NaOH. La dispersión se filtró, se lavó y se secó a 110 °C. La fase de TiO_2 resultante fue del 100 % de anatasa. (XRD Fig. 4: el ancho pico presente en la región de los 29° indica que hay presente dióxido de titanio en la forma anatasa, y la anchura del pico indica la presencia de cristalitos muy pequeños de dióxido de titanio anatasa. El pico de anatasa está algo distorsionado debido a la superposición con el pico de goetita a 30,6°).

Ejemplo comparativo 1

15 [0055] Se realizó sobre un soporte no cristalino un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Una dispersión de 100 g/l de carbono amorfo (Cabosil M5) se calentó a 95 °C y se mantuvo en remoción intensa. Antes de transcurrida una hora se adicionó una solución de 112 g/l de sulfato de titanilo (calculado como TiO_2). La carga final de TiO_2 sobre carbono fue del 30 % en peso. Al final de la adición, la solución se envejeció durante 30 minutos y, a continuación, se neutralizó en 20 minutos a un pH 6,5 con una solución acuosa de sosa cáustica a una concentración de 200 g/l. La dispersión se filtró, se lavó y se secó a 110 °C. La fase de TiO_2 resultante fue 100 % anatasa.

Ejemplo comparativo 2

25 [0056] Sobre un soporte cristalino diferente de óxido de hierro se realizó un experimento en las mismas condiciones que en los Ejemplos 1 y 3. Una dispersión de 100 g/l de Alúmina (Al_2O_3 90 Merk) se calentó a 95 °C y se mantuvo en remoción intensa. Antes de transcurrida una hora se adicionó una solución de 112 g/l de sulfato de titanilo (calculado como TiO_2). La carga de TiO_2 sobre el óxido de hierro fue del 30 % en peso. Al final de la adición, la solución se envejeció durante 30 min y, a continuación, se neutralizó en 20 min a un pH=6,5 con una solución acuosa de sosa cáustica a una concentración de 200 g/l. La dispersión se filtró, se lavó y se secó a 110 °C. La fase de TiO_2 resultante fue 100 % anatasa.

Ejemplo 3

35 [0057] Una dispersión de 100 g/l de óxido de hierro rojo se calentó a 95 °C y se mantuvo en remoción intensa. Antes de transcurrida una hora se adicionó una solución de 112 g/l de sulfato de titanilo (calculado como TiO_2). La carga de TiO_2 sobre el óxido de hierro fue del 30 % en peso. Al final de la adición, la solución se envejeció durante 30 min y, a continuación, se neutralizó en 20 min a un pH=6,5 con una solución acuosa de sosa cáustica a una concentración de 200 g/l. La dispersión se filtró, se lavó y se secó a 110 °C. La fase de TiO_2 resultante fue 100 % rutilo. Un microanálisis del punto b1) detectó la presencia tanto de hierro como de titanio.

40 (TEM Fig. 2)

Ejemplo 4

45 [0058] Una dispersión de 100 g/l de óxido de hierro rojo se calentó a 95 °C y se mantuvo en remoción intensa. Antes de transcurrida una hora se adicionó una solución de 112 g/l de sulfato de titanilo (calculado como TiO_2). La carga de TiO_2 sobre el óxido de hierro fue del 30 % en peso. Simultáneamente, se adicionó una solución acuosa de sosa cáustica a una concentración de 200 g/l de tal manera que el pH se mantuviera a 3,7. Al final de la adición de la sal de titanilo, la solución se neutralizó a un pH=6,5 con NaOH. La dispersión se filtró, se lavó y se secó a 110 °C. La fase de TiO_2 resultante fue 100 % anatasa (Fig. 6). La única fase de TiO_2 presente es anatasa. En este ejemplo, se observa un pico de anatasa característico ya que no hay superposición con picos de hematites.

Ejemplo 5 (no reivindicado)

55 [0059] Una dispersión de 100 g/l de óxido de hierro negro se calentó a 95 °C y se mantuvo en remoción intensa. Antes de transcurrida una hora se adicionó una solución de 112 g/l de sulfato de titanilo (calculado como TiO_2). La carga de TiO_2 sobre el óxido de hierro fue del 30 % en peso. Simultáneamente, se adicionó una solución acuosa de sosa cáustica a una concentración de 200 g/l de tal manera que el pH se mantuviera a 3,5. Al final de la adición de la sal de titanilo, la solución se neutralizó a un pH=6,5 con NaOH. La dispersión se filtró, se lavó y se secó a 110 °C. La fase de TiO_2 resultante fue una mezcla de anatasa y rutilo.

Ejemplo 6

[0060] Una dispersión de 100 g/l de óxido de hierro amarillo transparente se calentó a 95 °C y se mantuvo en remoción

5 intensa. Antes de transcurrida una hora se adicionó una solución de 112 g/l de sulfato de titanilo (calculado como TiO_2). La carga de TiO_2 sobre el óxido de hierro fue del 50 % en peso. Simultáneamente, se adicionó una solución acuosa de sosa cáustica a una concentración de 200 g/l de tal manera que el pH se mantuviera a 4,2. Al final de la adición de sal de titanilo, la solución se neutralizó a un $\text{pH}=6,5$ con NaOH. La dispersión se filtró, se lavó y se secó a 110 °C. La fase de TiO_2 resultante fue anatasa.

Ejemplo 7a y 7b

10 [0061] Una dispersión de 100 g/l de óxido de hierro amarillo se calentó a 95 °C y se mantuvo en remoción intensa. En una hora se adicionó una solución de 112 g/l de sulfato de titanilo (calculado como TiO_2). La carga de TiO_2 sobre el óxido de hierro se hizo variar según se informa en la Tabla 2. Simultáneamente, se adicionó una solución acuosa de sosa cáustica a una concentración de 200 g/l de tal manera que el pH se mantuviera a 3,5. Al final de la adición de la sal de titanilo, la solución se neutralizó a un $\text{pH}=6,5$ con NaOH. La dispersión se filtró, se lavó y se secó a 110 °C. En la Tabla 2 se informa sobre la fase de TiO_2 resultante.

15

Tabla 2

Experimento	Carga de TiO_2 sobre FeOx	Fase de cristal de TiO_2	Profundidad de la capa de TiO_2 nm
7 a)	20	anatasa	15
7 b)	40	anatasa	/

Ejemplo 8

20 [0062] Una dispersión de 100 g/l de óxido de hierro amarillo se calentó a 95 °C y se mantuvo en remoción intensa. Antes de transcurrida una hora se adicionó una solución de 112 g/l de sulfato de titanilo (calculado como TiO_2). La carga de TiO_2 sobre el óxido de hierro es del 30 % en peso. Simultáneamente, se adicionó una solución acuosa de sosa cáustica a una concentración de 200 g/l, de tal manera que el pH se mantuviera a 3,5 durante el 80 % de la adición de titanilo. A continuación, el flujo de álcali se detuvo durante el 20 % restante de la solución de sal de titanilo, dando como resultado una caída del pH. Al final de la adición de la sal de titanilo, la solución se neutralizó a un $\text{pH}=6,5$ con NaOH. La dispersión se filtró, se lavó y se secó a 110 °C. La fase de TiO_2 resultante estaba entre el 60 y el 65 % de anatasa y entre el 35 y el 40 % de rutilo.

25

Ejemplo 9

30

[0063] Una dispersión de 10 g/l de óxido de hierro amarillo se calentó a 95 °C y se mantuvo en remoción intensa. Antes de transcurrida una hora se adicionó una solución de 112 g/l de sulfato de titanilo (calculado como TiO_2). La carga de TiO_2 sobre óxido de hierro fue del 30 % en peso. Simultáneamente, se adicionó una solución acuosa de sosa cáustica con una concentración de 200 g/l, de tal manera que el pH se mantuviese a 3,0. Al final de la adición de sal de titanilo, la solución se neutralizó a un $\text{pH}=6,5$ con NaOH. La dispersión se filtró, se lavó y se secó a 110 °C. La Fig. 5 muestra los espectros de XRD: las dos fases de TiO_2 son visibles y el porcentaje relativo en peso es 34 % de anatasa y 66 % de rutilo. Hay presentes picos de goetita anatasa y rutilo, los dos picos de TiO_2 son anchos debido al tamaño tan pequeño del cristalito.

35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Pigmento de óxido de hierro que contiene dióxido de titanio cristalino precipitado, en donde la carga de TiO_2 final en el pigmento de óxido de hierro es de hasta el 50% en peso, en referencia al peso seco total de los pigmentos cargados, obtenible mediante un proceso, que comprende las etapas de:
- 10 a. adicionar una solución acuosa de por lo menos una sal de titanilo a una dispersión de pigmento de óxido de hierro para formar una mezcla de reacción;
- 15 b. precipitar dióxido de titanio sobre dicho pigmento de óxido de hierro adicionando un álcali, en donde el dióxido de titanio se precipita por lo menos parcialmente en una forma cristalina;
- 20 c. aislar el pigmento resultante de óxido de hierro que contienen dióxido de titanio con respecto a la mezcla de reacción;
- 25 en donde la dispersión de pigmento de óxido de hierro y/o la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de por lo menos 50 °C, y el pH de la mezcla de reacción durante la adición de la solución de sal de titanilo y/o el álcali a la dispersión de pigmento de óxido de hierro se mantiene por debajo de 6 y en donde el pigmento de óxido de hierro se selecciona de óxido de hierro amarillo, óxido de hierro rojo y mezclas de los mismos.
- 30 2. Pigmento de la reivindicación 1, en el que los pigmentos de óxido de hierro tienen un tamaño de partícula comprendido entre 0,01 y 10 micras, preferentemente entre 0,01 y 1 micra.
- 35 3. Pigmento de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el pigmento comprende un recubrimiento de dióxido de titanio cristalino.
- 40 4. Pigmento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el dióxido de titanio precipitado en forma cristalina comprende fase rutilo, fase anatasa o una mezcla de estas fases de cristal.
- 45 5. Pigmento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el dióxido de titanio precipitado en forma cristalina comprende sustancialmente un 100% de anatasa, o una mezcla de rutilo y anatasa.
- 50 6. Pigmento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la carga de TiO_2 final sobre los pigmentos de óxido de hierro es de entre el 5 y el 40 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 30 % en peso y de forma particularmente preferida entre el 15 y el 25 % en peso, en referencia al peso seco total de los pigmentos cargados.
- 55 7. Uso del pigmento de óxido de hierro que contiene dióxido de titanio cristalino precipitado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, como material fotocatalítico.
- 60 8. Uso del pigmento de óxido de hierro que contiene dióxido de titanio cristalino precipitado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, para teñir materiales de construcción tales como hormigón, cemento, y similares.



Fig. 1

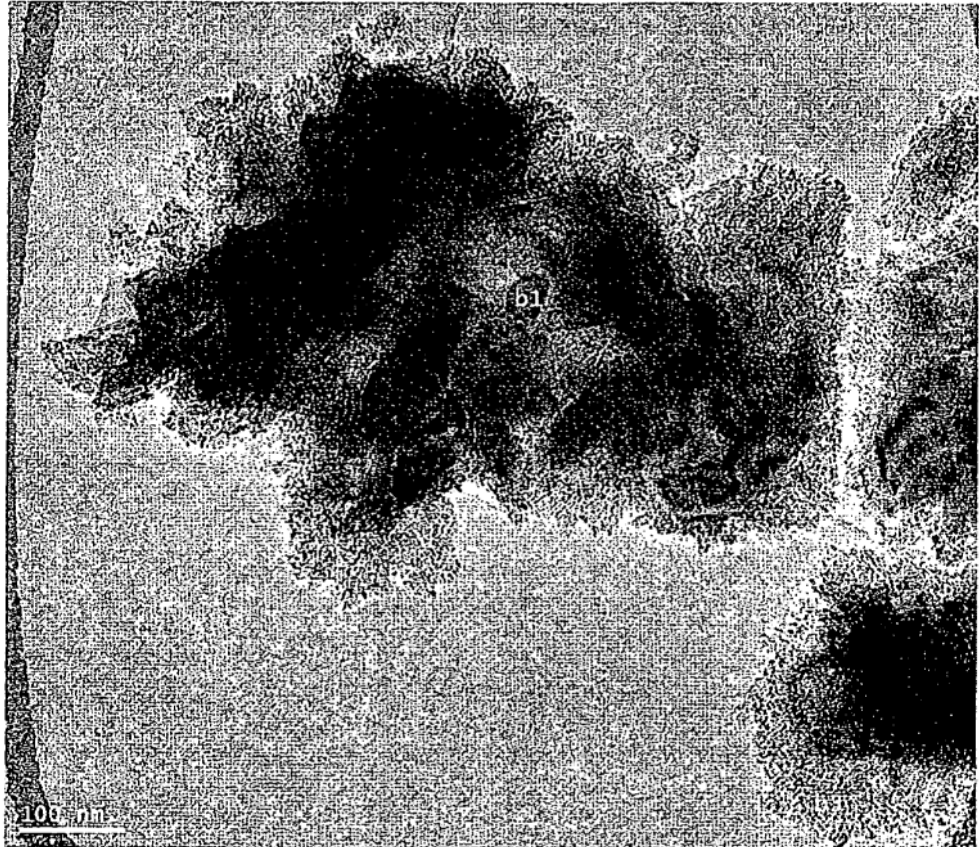


Fig. 2

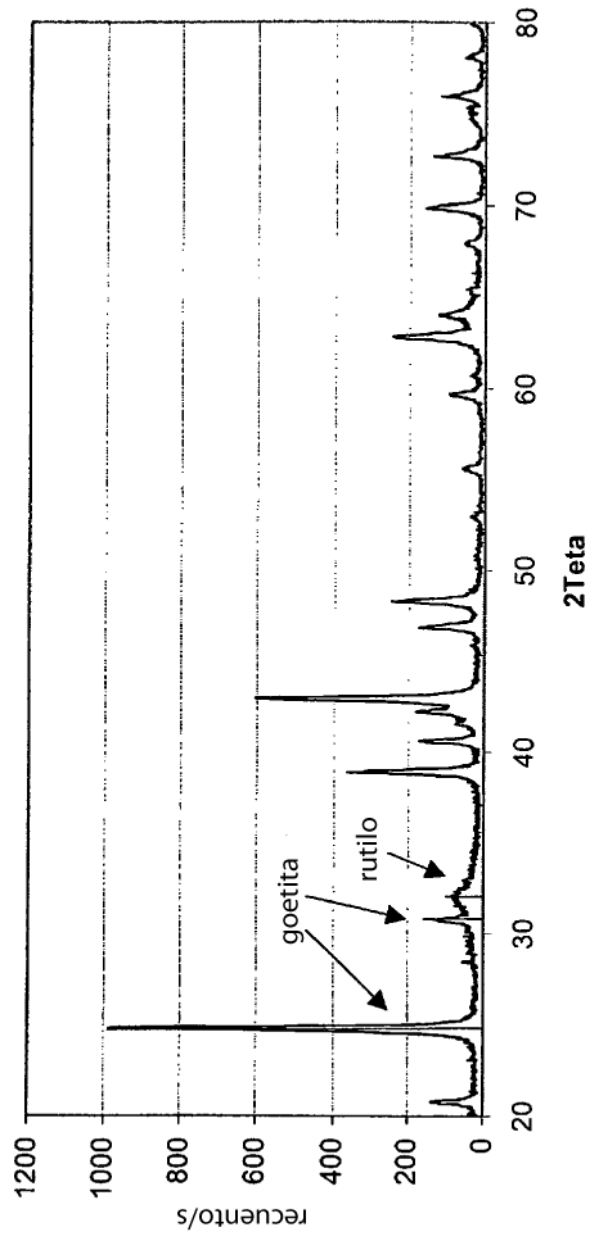


Fig. 3

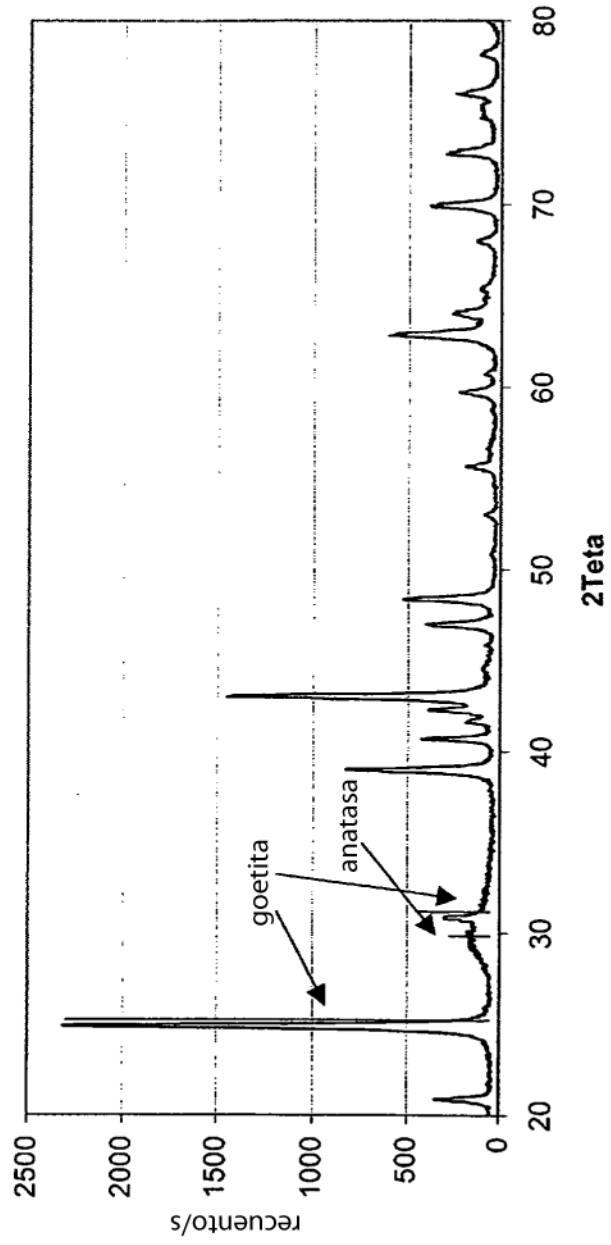


Fig. 4

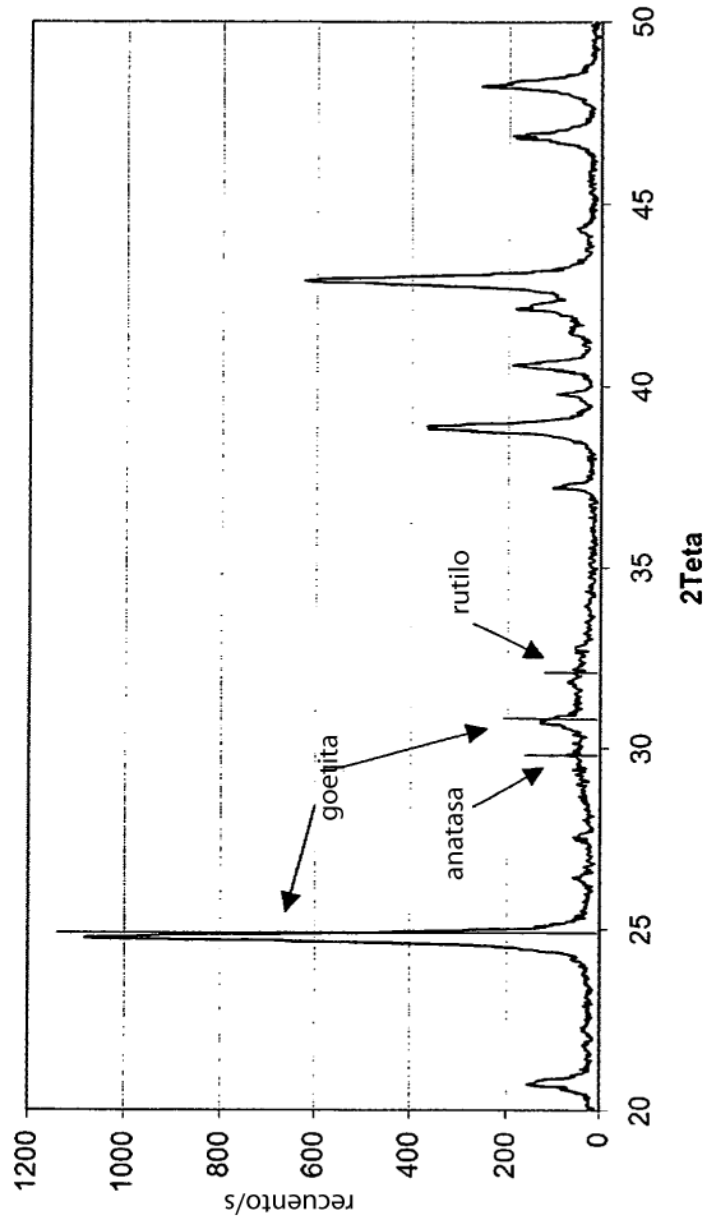


Fig. 5

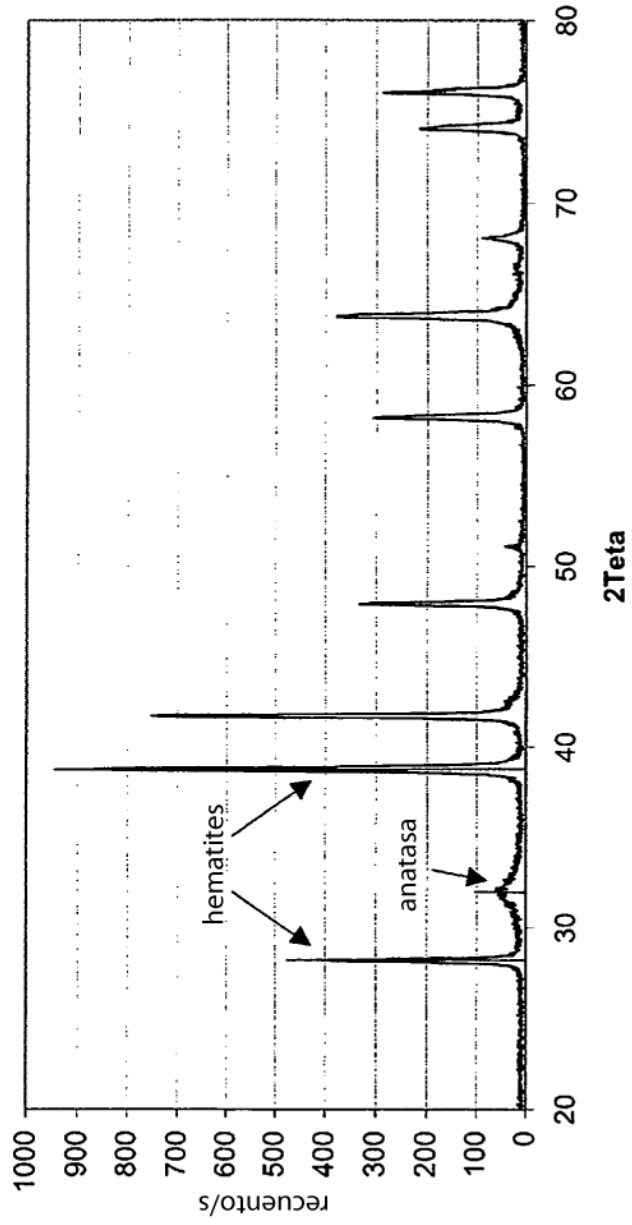


Fig. 6