

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 511**

51 Int. Cl.:
C09C 1/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08860624 .9**
96 Fecha de presentación: **03.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2222794**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE PIGMENTOS DE DIÓXIDO DE TITANIO REVESTIDOS.**

30 Prioridad:
05.12.2007 US 950848

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.03.2012

73 Titular/es:
**Millennium Inorganic Chemicals, Inc.
20 Wight Avenue, Suite 100
Hunt Valley, MD 21030, US**

72 Inventor/es:
**Akhtar, Kamel y
Banerjee, Sibashis**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 376 511 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

Procedimiento para la producción de pigmentos de dióxido de titanio revestidos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere, en general, a un procedimiento de producción de partículas de pigmento. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento en fase gaseosa a alta temperatura para la producción de partículas de pigmento de titanio revestidas con una capa de óxido metálico.

Antecedentes de la invención

10 El dióxido de titanio (TiO_2) es un pigmento importante en la fabricación de pinturas, plásticos y revestimientos. Se ha hecho un esfuerzo considerable de investigación para fabricar pigmentos de dióxido de titanio con propiedades deseables (es decir, tamaño de partícula, brillo y durabilidad).

15 Un método de fabricación de dióxido de titanio es haciendo reaccionar tetracloruro de titanio (TiCl_4) con oxígeno. Esta reacción se inicia calentando los reactivos en fase gaseosa (TiCl_4 y oxígeno) a temperaturas normalmente entre $650\text{ }^\circ\text{C}$ y $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Las Patentes de Estados Unidos N° 5.599.519 de Haddow; 4.803.056 y 5.840.112 de Morris y col.; y 3.463.610 de Groves y col.; y la Patente Británica N° GB 2.037.266 de Du Pont, describen que los requisitos de calentamiento pueden reducirse usando la introducción multietapa del TiCl_4 u oxígeno en la zona de reacción.

20 Las propiedades de los pigmentos pueden modificarse mediante la adición de otros componentes tales como diferentes óxidos metálicos a la reacción en fase gaseosa de TiCl_4 y oxígeno. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N° 3.505.091 de Santos desvela la adición de tricloruro de aluminio (AlCl_3) con TiCl_4 para favorecer la formación de dióxido de titanio rutilo. La adición de AlCl_3 altera la química superficial del dióxido de titanio; enriqueciendo la superficie del dióxido de titanio con aluminio (presente como el óxido y/o titanato). En cambio, se sabe que el incremento de la concentración de SiCl_4 en la producción en fase gaseosa de titanio afecta a la forma de la titanio producida al inhibir la transformación de fases de la forma anatasa a la forma rutilo.

25 La reacción en fase gaseosa entre TiCl_4 y oxígeno es altamente exotérmica y las temperaturas de la masa de reacción pueden variar entre aproximadamente $1200\text{ }^\circ\text{C}$ y aproximadamente $2000\text{ }^\circ\text{C}$. Estas altas temperaturas pueden conducir a un crecimiento y aglomeración indeseados de las partículas de dióxido de titanio, reduciendo el valor pigmentario. Este crecimiento indeseado de dióxido de titanio se exagera a altas tasas de producción, altas temperaturas y altas presiones.

30 En los procedimientos de fabricación convencionales, el crecimiento indeseado del dióxido de titanio se previene enfriando rápidamente la masa de reacción por debajo de $600\text{ }^\circ\text{C}$. Esto se consigue haciendo pasar los productos de reacción a través de un conducto o "tiro" que se enfría externamente con agua. El pigmento caliente tiende a adherirse a las paredes del conducto causando una acumulación. Esta acumulación puede reducirse o eliminarse introduciendo partículas erosivas o materiales de lavado. Algunos ejemplos de materiales de lavado incluyen NaCl , KCl , arena y similares. El dióxido de titanio enfriado se separa de los gases mediante filtración y después se dispersa en agua para su procesamiento posterior.

35 Las propiedades de los pigmentos de dióxido TiO_2 , tales como el brillo y rebaje de la tonalidad al óxido de hierro (IOU), son una función de la distribución del tamaño de partícula y de la aglomeración de partículas, respectivamente. Cuando se forma TiO_2 altamente aglomerado, éste se debe moler en un procedimiento caro, de alto consumo energético tal como molienda con arena o micronización para conseguir el tamaño de partícula deseado. El consumo energético y la intensidad de trituración o molienda de los aglomerados dependen no sólo del número de aglomerados presentes, sino también de su fuerza, es decir, de lo fuertemente que estén unidas las partículas primarias o individuales de dióxido de titanio unas con otras.

40 Una manera de reducir el tamaño de partícula y los aglomerados es añadir haluro de silicio a la reacción de formación de TiO_2 (por ejemplo tetracloruro de silicio). La reacción entre tetracloruro de silicio (SiCl_4) y oxígeno da como resultado la formación de sílice. La sílice reduce la velocidad de sinterización de titanio y da como resultado partículas más pequeñas y menos aglomerados con enlaces débiles.

45 Desafortunadamente, la adición de haluro de silicio promueve la formación indeseada de anatasa en el dióxido de titanio. De las dos formas de cristal comercialmente significativas de dióxido de titanio (es decir, anatasa y rutilo), la forma anatasa es fotoquímicamente más activa y, por lo tanto, menos duradera. Incluso un 1% de anatasa en el dióxido de titanio rutilo es perjudicial para la durabilidad del pigmento o el sustrato en el cual se dispersa finalmente el pigmento. La forma rutilo tiene un índice de refracción mayor que la forma anatasa y, por lo tanto, se prefiere en aplicaciones pigmentarias por esta razón adicional. En muchas aplicaciones comerciales, tales como pinturas, se requiere alta durabilidad, o la capacidad de soportar los efectos destructivos del clima y la luz solar. Por lo tanto, es deseable producir dióxido de titanio esencialmente libre de anatasa con un contenido de rutilo de al menos un 99,8% o mayor.

55 El efecto promotor de anatasa de los compuestos de silicio se ha contrarrestado en la técnica anterior usando

niveles altos de cloruro de aluminio. Por ejemplo, se premezcla $TiCl_4$ con especies de silicio y alúmina volátil (es decir, $AlCl_3$) antes de entrar en la zona de reacción. Se requieren temperaturas de entre 1000 °C y 1200 °C para formar aproximadamente un 90% de dióxido de titanio rutilo en este procedimiento. Sin embargo, el consumo de haluro de aluminio se incrementa causando un mayor coste de producción.

5 Se ha descrito anteriormente el premezclado de $SiCl_4$ y $AlCl_3$ con $TiCl_4$ para incrementar el área superficial de la titania en llamas de hidrógeno. La Patente de Estados Unidos N° 7.083.769 de Moerters y col., describe polvos de óxido mixtos de silicio y titanio preparados mediante un procedimiento de hidrólisis de llama. El procedimiento descrito comprende la introducción de corrientes separadas de $TiCl_4$ y un precursor de sílice en el quemador al mismo tiempo. Se desvela que el óxido mixto producido es una mezcla íntima de dióxido de titanio y dióxido de silicio a nivel atómico con la formación de enlaces Si-O-Ti. Se desvela que la superficie de las partículas está enriquecida con silicio.

10 La Patente de Estados Unidos N° 6.328.944 de Mangold y col., describe óxidos no metálicos u óxidos metálicos dopados preparados mediante un procedimiento que comprende el suministro de aerosoles en la llama de un reactor pirogénico. El componente dopante, que puede ser $SiCl_4$, se introduce por separado en el compartimento de llama y el aerosol y el $SiCl_4$ se mezclan homogéneamente antes de alcanzar la cámara de combustión.

15 Las Patentes de Estados Unidos N° 3.434.799 de Wilson y col., 3.208.616 de Haskins y col., y 5.201.949 de Allen y col. describen la mejora del tamaño de partícula y el tono de tinte de titania añadiendo por separado entre un 0,01 y un 8% de $SiCl_4$ a la corriente de $TiCl_4$ y entre un 0,00001 y un 4% de sal alcalina a la corriente de oxígeno. Algunas fuentes de silicio usadas son haluros de silicio, silanos, alquilalcoxisilanos, ésteres o éteres alquilsilícicos, y derivados de ácido silícico.

20 Para impartir mayor durabilidad a la superficie de las partículas de titania, pueden someterse a procedimientos de pasivación depositando un revestimiento de otro óxido metálico para disminuir la fotoactividad de las partículas de titania y prevenir la descomposición fotocatalítica de sustancias que incorporan las partículas de titania. Los revestimientos pueden reducir la generación de radicales libres inhibiendo físicamente la difusión de oxígeno, previniendo la liberación de radicales libres y proporcionando sitios libres para los electrones o sitios de recombinación de radicales hidroxilo (Allen y col., 2005). Adicionalmente, los revestimientos pueden también mejorar las propiedades de humectación y de dispersión de las partículas en una matriz orgánica (Egerton, 1998; Allen y col., 2005).

25 Normalmente, los revestimientos de óxidos hidratados sobre partículas de TiO_2 se preparan mediante procedimientos químicos en húmedo. Esto implica la precipitación del óxido hidratado, tal como sílice, alúmina, zirconia, de la disolución sobre la superficie de las partículas de TiO_2 . Aunque estos procedimientos proporcionan revestimientos un tanto duraderos sobre las partículas de TiO_2 , a menudo dan como resultado revestimientos irregulares, no uniformes y porosos. Estos procedimientos requieren también a menudo la molienda del pigmento previa a los procedimientos de revestimiento en húmedo para romper los agregados blandos para asegurar que todas las partículas están revestidas. El revestimiento con sílice de la titania es particularmente atractivo porque este revestimiento proporciona una máxima durabilidad del material revestido. Sin embargo, esto también va acompañado de pérdida de opacidad como resultado de la aglomeración durante el tratamiento en fase húmeda. La dispersión en húmedo del polvo inicial, filtración, lavado y secado añaden tiempo y costes a la producción. Adicionalmente, el control de la morfología del revestimiento es difícil en el procedimiento de precipitación en húmedo. Con frecuencia se obtienen revestimientos ásperos y porosos cuando se desean revestimientos completos y homogéneos para una durabilidad óptima y una máxima reducción de la fotoactividad de la titania. Además, estos procedimientos requieren una inversión sustancial en equipos, implican consumo de tiempo, a menudo operaciones complicadas, y generan volúmenes de residuos acuosos.

30 Se han investigado procedimientos en fase gaseosa *in situ* como rutas alternativas de revestimiento ya sean en reactores de flujo de aerosol (Piccolo y col., 1977) o de llama (Hung y Katz, 1992). En reactores de llama, el TiO_2 revestido con SiO_2 puede formarse mediante co-oxidación de la sílice y precursores de titania (Hung y Katz, 1992; Teleki y col., 2005). La morfología del polvo producido es un resultado del crecimiento simultáneo de los dos óxidos en la llama y puede controlarse mediante la concentración del precursor y la temperatura de la llama (Hung y Katz, 1992). En una llama de difusión, el enfriamiento rápido de las partículas aumentadas mediante apagado de la boquilla (Wegner y Pratsinis, 2003) facilitaba la formación de revestimientos de sílice uniformes, mientras que en la llama sin apagado, se formaban principalmente partículas segregadas en sílice y titania (Teleki y col., 2005). En reactores de flujo de aerosol, pueden añadirse precursores de revestimiento corriente abajo de la zona de formación de las partículas de TiO_2 para producir revestimientos de óxido sobre las nanopartículas de titania (Kodas y col., 1996; Powell y col., 1997). Los parámetros claves del procedimiento que controlan la morfología del revestimiento son la temperatura y la concentración del precursor de revestimiento (Powell y col., 1997) así como el modo de mezcla de las partículas de titania y el precursor de revestimiento (Lee y col., 2002).

35 La Patente de Estados Unidos N° 5.562.764 de González describe un procedimiento para producir TiO_2 sustancialmente libre de anatasa mediante la adición de un haluro de silicio al producto de reacción de $TiCl_4$ y un gas que contiene oxígeno en un reactor de flujo taponado. El haluro de silicio se añade corriente abajo de donde reaccionan el $TiCl_4$ y el gas oxígeno. La patente describe un procedimiento para producir TiO_2 de calidad

pigmentaria. El $TiCl_4$ se añade al procedimiento a una temperatura de aproximadamente 1200 °C a aproximadamente 1.600 °C y a una presión de 34,5-689,5 kPa (5-100 psig). En el procedimiento sólo se usan haluros de silicio.

- 5 La Publicación de Solicitud de Patente Internacional N° WO 96/36441 de Kemira Pigments, Inc. describe un procedimiento para fabricar TiO_2 de calidad de pigmento revestido con un óxido metálico en un reactor de flujo tubular. El precursor de óxido metálico se introduce corriente abajo de la zona de formación de TiO_2 . La publicación desvela que la temperatura para tratar el TiO_2 con un precursor de sílice debe ser suficientemente alta para asegurar que el precursor forma SiO_2 . La publicación desvela que para el revestimiento de TiO_2 con SiO_2 usando $SiCl_4$, la temperatura debe ser mayor de 1.300 °C.
- 10 La Patente de Estados Unidos N° 6.562.314 de Akhtar y col. describe un procedimiento para la producción de TiO_2 sustancialmente libre de anatasa introduciendo un compuesto de silicio en la corriente de $TiCl_4$ para formar una mezcla antes de la reacción con el oxígeno. El procedimiento se lleva a cabo bajo presión y la titania no se reviste con sílice.
- 15 Las Patentes de Estados Unidos N° 6.852.306 y 7.029.648 de Subramanian y col. describen un procedimiento para producir partículas de pigmentos de TiO_2 revestidas con sílice en un reactor de flujo tubular. El $TiCl_4$ se introduce corriente abajo de la zona de formación de TiO_2 a una temperatura no superior de 1200 °C. El revestimiento producido mediante este procedimiento consiste en una mezcla aproximadamente 1:1 de óxido de aluminio amorfo y dióxido de silicio (un 1% de Al_2O_3 y un 1,2% de SiO_2) en peso. Sólo se usan haluros de silicio como precursores de óxidos metálicos.
- 20 La Patente de Estados Unidos N° 5.922.120 de Subramanian y col. describe un procedimiento para producir pigmentos de dióxido de titanio que tienen un revestimiento que comprende sílice y un segundo óxido. El revestimiento se aplica poniendo en contacto el TiO_2 con un haluro de silicio y un segundo precursor de óxido metálico corriente abajo de la zona de formación de TiO_2 .
- 25 Sigue existiendo la necesidad de un procedimiento para fabricar un pigmento de TiO_2 sustancialmente libre de anatasa duradero, particularmente uno que tenga una distribución de tamaño de partícula controlada con un revestimiento uniforme y homogéneo de un óxido metálico sin la presencia de partículas separadas del componente de revestimiento o sin la formación de aglomerados. La presente invención proporciona tal procedimiento.

Sumario de la invención

- 30 Se proporciona un procedimiento para la preparación de dióxido de titanio sustancialmente libre de anatasa con un tamaño de partículas reducido, que comprende un óxido metálico uniforme y homogéneo.
- 35 Un aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento que comprende la introducción de un precursor de dióxido de titanio en la zona de reacción de un reactor y la reacción del precursor con oxígeno en la zona de reacción a una presión de entre aproximadamente 34,5 kPa (5 psig) y aproximadamente 689,5 kPa (100 psig). El TiO_2 que se forma en la zona de reacción del procedimiento, después entra en contacto con un compuesto precursor de óxido metálico, que está mezclado homogéneamente con un componente disolvente. El TiO_2 entra en contacto con el compuesto precursor del revestimiento de óxido metálico corriente abajo de la zona de reacción, para producir TiO_2 que se reviste con una capa de óxido metálico homogénea y uniforme. El precursor de óxido de titanio es, normalmente pero no necesariamente, un haluro de titanio, tal como $TiCl_4$.
- 40 En una realización de acuerdo con este aspecto de la invención, el procedimiento para la preparación de partículas de dióxido de titanio sustancialmente libres de anatasa que comprenden un revestimiento homogéneo y uniforme de un óxido metálico sobre la superficie de las partículas de óxido de titanio comprende:
- 45 a) introducir un precursor de dióxido de titanio, preferentemente $TiCl_4$, y oxígeno en una zona de reacción de un reactor para producir TiO_2 sustancialmente libre de anatasa, en el que la zona de reacción está a una presión entre aproximadamente 34,5 kPa (5 psig) y aproximadamente 689,5 kPa (100 psig); y
- 50 b) poner en contacto las partículas de TiO_2 sustancialmente libres de anatasa con un precursor de óxido metálico mezclado homogéneamente en un componente disolvente, produciéndose el contacto corriente abajo de la zona de reacción, para de esta manera formar partículas de dióxido de titanio revestidas con un revestimiento de óxido metálico homogéneo y uniforme, en el que no se producen partículas separadas del revestimiento de óxido metálico; y
- c) aislar las partículas de dióxido de titanio revestidas.
- En una variante de acuerdo con el procedimiento, un compuesto de silicio, normalmente un haluro de silicio tal como tetracloruro de silicio, se mezcla con el precursor de dióxido de titanio para formar una mezcla antes de introducir el precursor de dióxido de titanio en la zona de reacción.
- 55 Sorprendentemente, se ha descubierto que el TiO_2 sustancialmente libre de anatasa producido mediante el procedimiento es, en algunas realizaciones, al menos un 99,9% de TiO_2 rutilo.

En una realización de la invención, la presión de la zona de reacción está preferentemente entre aproximadamente 275,8 kPa (40 psig) y aproximadamente 689,5 kPa (100 psig) o, más preferentemente, entre aproximadamente 275,8 kPa (40 psig) y aproximadamente 482,6 kPa (70 psig).

5 La temperatura de la zona de reacción del procedimiento en el que el precursor de TiO_2 se hace reaccionar con oxígeno puede variarse para conseguir una conversión óptima del precursor de TiO_2 en TiO_2 . En una realización de la invención, la zona de reacción del procedimiento tiene una temperatura entre aproximadamente 850 °C y aproximadamente 1600 °C. En otra realización, la zona de reacción está a una temperatura entre aproximadamente 1000 °C y aproximadamente 1300 °C. En otra realización más, la temperatura de la zona de reacción es aproximadamente 1200 °C.

10 La cantidad de tetracloruro de silicio mezclado con el precursor de TiO_2 puede variarse dependiendo de la cantidad total de SiO_2 deseado en la partículas de TiO_2 . En una realización, la cantidad de tetracloruro de silicio mezclado con TiCl_4 produce TiO_2 con entre aproximadamente un 0,05% y aproximadamente un 0,5% de SiO_2 en peso del TiO_2 producido.

15 En otras realizaciones de la invención se pueden mezclar compuestos adicionales con el precursor de dióxido de titanio, que puede ser TiCl_4 . Por ejemplo, puede añadirse un haluro de aluminio, tal como tricloruro de aluminio, a una mezcla de TiCl_4 y un compuesto de silicio antes de hacer reaccionar la mezcla con el oxígeno.

El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo en reactores que comprenden una zona de reacción o múltiples zonas de reacción en las que un precursor de TiO_2 y otros precursores de óxidos metálicos reaccionan con el oxígeno.

20 Otro aspecto de la invención proporciona un procedimiento que comprende poner en contacto las partículas de TiO_2 que se forman en la zona de reacción del reactor con un precursor de óxido metálico que se mezcla homogéneamente con un componente disolvente (o de mezcla) para formar un revestimiento de óxido metálico homogéneo y uniforme sobre las partículas de TiO_2 . El revestimiento de óxido metálico de las partículas de TiO_2 puede comprender un óxido metálico seleccionado entre el grupo que consiste en SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , ZrO_2 , GeO_2 ,
25 MgO , ZnO y SnO_2 .

En una realización, el revestimiento comprenderá SiO_2 . En este caso, el precursor de óxido metálico puede ser cualquier compuesto que produzca SiO_2 cuando entre en contacto con las partículas de TiO_2 . En una realización, el precursor de sílice se selecciona entre el grupo que consiste en haluros de silicio, hexaalquildisiloxanos, tetraalquilortosilicatos y silanos. En una realización particular, el precursor de sílice es un haluro de silicio tal como
30 tetracloruro de silicio.

El componente disolvente usado con el precursor de óxido metálico puede ser cualquier líquido o gas que sea inerte a los componentes del reactor. Por ejemplo, el componente disolvente no debe ser reactivo con TiO_2 , el precursor de óxido metálico o el oxígeno. En una realización, el componente disolvente se selecciona entre el grupo que consiste en un haluro líquido (por ejemplo, F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , y combinaciones de los mismos), un gas haluro, dióxido de carbono líquido, dióxido de carbono gaseoso, nitrógeno gaseoso y argón gaseoso. En una realización particular, el
35 componente disolvente es cloro líquido (Cl_2).

La mezcla homogénea del precursor de revestimiento de óxido metálico y el componente disolvente se introduce en la zona de revestimiento del reactor, que está corriente abajo de la zona de reacción, después de que las partículas de TiO_2 se hayan formado de tal manera que las características de las partículas de TiO_2 no se vean afectadas por
40 el revestimiento de óxido metálico. En una realización, las partículas de TiO_2 entran en contacto con el precursor de óxido metálico en un punto corriente abajo de la zona de reacción en el que ha reaccionado al menos un 90%, preferentemente al menos un 95%, del compuesto precursor de dióxido de titanio, tal como TiCl_4 , para formar partículas de TiO_2 .

El procedimiento descrito en el presente documento produce partículas de TiO_2 con un revestimiento uniforme y homogéneo de un óxido metálico sin la formación de partículas separadas de óxido metálico. La cantidad de precursor de óxido metálico añadida al procedimiento en la zona de revestimiento controla el espesor de la capa de revestimiento de óxido metálico. En una realización, la cantidad de precursor de óxido metálico añadida produce TiO_2 con entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 5% o aproximadamente un 10% de SiO_2 en peso del producto de TiO_2 , dependiendo del espesor deseado. Esencialmente no hay limitación en el espesor del
50 revestimiento de óxido metálico sobre las partículas de TiO_2 , pero normalmente estará entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 10 nm de espesor, más típicamente entre aproximadamente 2 nm y aproximadamente 6 nm de espesor. El procedimiento de la invención produce partículas de TiO_2 con un tamaño de partícula normalmente entre aproximadamente 50 nm y aproximadamente 500 nm, más típicamente entre aproximadamente 100 nm y aproximadamente 400 nm o entre 100 nm y aproximadamente 300 nm.

55 El pigmento de TiO_2 producido mediante la presente invención tiene una distribución de tamaño de partícula mejorado, por lo que se entiende un intervalo más estrecho de tamaños de partículas en torno a la mediana, y una durabilidad mejorada como resultado del revestimiento uniforme y homogéneo de un óxido metálico. La introducción del precursor de óxido metálico corriente abajo de la formación de TiO_2 en un componente disolvente mejora en gran

medida la mezcla del precursor de óxido metálico y las partículas de TiO_2 y proporciona un revestimiento uniforme y homogéneo del óxido metálico sin la formación de partículas de óxido metálico separadas.

La invención se entenderá mejor al hacer referencia a la siguiente descripción detallada, incluyendo las figuras.

Breve descripción de las figuras

5 La figura 1 es un gráfico que muestra la desviación típica de la distribución del nitrógeno como un factor de la distancia a lo largo del reactor.

La figura 2 es un gráfico que representa el efecto de la velocidad de flujo del nitrógeno sobre el mezclado y el área de superficie específica de las partículas de TiO_2 .

10 La figura 3 muestra una imagen de TEM de TiO_2 revestido con SiO_2 producido con una velocidad de flujo de nitrógeno de 5 U_{min} en la que son visibles partículas separadas de SiO_2 .

La figura 4 muestra una imagen de TEM de TiO_2 revestido con SiO_2 producido con una velocidad de flujo de nitrógeno de 10 U_{min} en la que son visibles partículas separadas de SiO_2 .

La figura 5 muestra una imagen de TEM de TiO_2 revestido con SiO_2 producido con una velocidad de flujo de nitrógeno de 20 U_{min} que muestra sólo partículas de TiO_2 revestidas.

Descripción detallada de la invención

Se proporciona un procedimiento para la preparación de dióxido de titanio sustancialmente libre de anatasa con un tamaño de partícula reducido que comprende un revestimiento homogéneo y uniforme de un óxido metálico. El procedimiento descrito en el presente documento comprende hacer reaccionar un precursor de dióxido de titanio con oxígeno en la zona de reacción de un reactor a una presión de entre aproximadamente 34,5 kPa (5 psig) y aproximadamente 689,5 kPa (100 psig). En otras realizaciones, la presión está entre aproximadamente 275,8 kPa (40 psig) y aproximadamente 689,5 kPa (100 psig) o entre aproximadamente 275,8 kPa (40 psig) y aproximadamente 482,6 kPa (70 psig). En algunas realizaciones de la invención, el precursor de dióxido de titanio se mezcla con uno o más dopantes antes de reaccionar con oxígeno. El TiO_2 que se forma en la zona de reacción del procedimiento entra en contacto adicionalmente con un precursor de óxido metálico, que se mezcla homogéneamente en un componente disolvente, tal como cloro líquido, corriente abajo de la zona de reacción para producir TiO_2 que se reviste con una capa de óxido metálico uniforme y homogénea. Con la presente invención no se forman partículas separadas del componente de revestimiento de óxido metálico que no son parte de la capa de revestimiento. El procedimiento reduce la cantidad de precursor de revestimiento de óxido metálico y reduce o elimina la necesidad de lavados, sin incrementar la temperatura de operación. El TiO_2 revestido formado está sustancialmente libre de la forma anatasa, tiene un menor tamaño de partícula y da como resultado un rebaja en la tonalidad del óxido de hierro (IOU) y brillo mejorados. Estos pigmentos revestidos son útiles en una variedad de aplicaciones, incluyendo su uso en pigmentos y en composiciones de compuestos poliméricos.

Definiciones

35 El término "psig" es una abreviatura de "libras por pulgada cuadrada manométrica", una unidad de presión relativa a la presión atmosférica a nivel del mar.

La expresión "partículas primarias de titania" o "partículas primarias" se refiere a las partículas de titania formadas en la zona de reacción antes de que se haya introducido un segundo componente de revestimiento. La expresión se refiere a partículas individuales en lugar de referirse a aglomerados de partículas.

40 La expresión "área de superficie específica" o "ASS" se refiere al área de superficie por masa de un material. Las unidades de área de superficie específica que se usan en el presente documento son m^2/g , o metros cuadrados por gramo. La expresión "precursor de óxido metálico" o "precursor de revestimiento" se refiere a un compuesto que produce un óxido metálico tras el contacto con las partículas de dióxido de titanio.

La expresión "zona de reacción" se usa para referirse al punto o posición en el procedimiento en el que TiCl_4 reacciona con oxígeno para formar TiO_2 .

45 La expresión "zona de revestimiento" se usa para referirse al punto o posición en el procedimiento en el que el precursor de óxido metálico entra en contacto con las partículas de TiO_2 preformadas y da como resultado la formación de un revestimiento de óxido metálico sobre las partículas de TiO_2 .

50 El término "dopado" se refiere a partículas de TiO_2 que comprenden otros óxidos metálicos en la partícula primaria. Por ejemplo, la expresión "dopado con aluminio" se refiere a partículas de TiO_2 que comprenden óxido de aluminio en las partículas.

El término "halo" o "halógeno", como se usa en el presente documento, incluye cloro, bromo, yodo y flúor.

La expresión "haluro de sililo" se refiere a especies mono-, di-, tri- o tetra-halosilícicas, por ejemplo SiCl_4 .

El término "silano" se refiere a un compuesto tetravalente de silicio, por ejemplo SiH_4 o $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Se entiende que el término "alquilo" tiene su significado habitual, e incluye hidrocarburos primarios, secundarios o terciarios lineales, ramificados o cíclicos, incluyendo pero no limitándose a grupos con C_1 a C_{10} .

- 5 Se entiende que el término "arilo" tiene su significado habitual, e incluye cualquier anillo de carbono estable monocíclico, bicíclico o tricíclico que comprende hasta 8 miembros en cada anillo (normalmente 5 o 6), en el que al menos un anillo es aromático como define la regla de Hunckel $4n+2$, e incluye fenilo, bifenilo o naftilo.

El término "alcoxi" se refiere a cualquier resto de la forma -OR, en el que R es un grupo alquilo, como se definió anteriormente.

- 10 La expresión "revestimiento homogéneo", como se usa en el presente documento refiriéndose a un revestimiento, significa un revestimiento de óxido metálico que comprende más de aproximadamente un 75% de un óxido metálico, preferentemente más de aproximadamente un 85% de un óxido metálico o más preferentemente más de aproximadamente un 95% de un óxido metálico.

- 15 Se entiende que la expresión "óxido metálico" incluye óxidos de elementos metaloides, incluyendo sin limitaciones óxidos de boro, silicio, germanio, arsénico, antimonio y similares. Por lo tanto, el dióxido de silicio (SiO_2) se considera en el presente documento un óxido metálico.

- 20 La expresión "revestimiento uniforme", como se usa en el presente documento para referirse a un revestimiento de un óxido metálico sobre partículas de titanía, significa un revestimiento de un óxido metálico sobre una superficie de partículas de titanía que no contiene áreas segregadas de contenido amorfo y cristalino del óxido metálico y no contiene áreas de la superficie de partículas que tienen un revestimiento de óxido metálico discernible usando las técnicas analíticas descritas en el presente documento.

- 25 La expresión "componente disolvente", como se usa en el presente documento, se refiere a un componente líquido o gaseoso que es inerte a los compuestos del procedimiento y que se mezcla homogéneamente con un precursor de óxido metálico que se usa para formar una capa de revestimiento de óxido metálico sobre las partículas de TiO_2 . El componente disolvente se usa para proporcionar la energía para ayudar en el mezclado del precursor de revestimiento con la corriente que contiene las partículas de TiO_2 .

Las medidas o intervalos de los tamaños de partícula en el presente documento se refieren a un tamaño de partícula medio de una muestra representativa.

- 30 Los procedimientos para la producción de pigmentos de dióxido de titanio haciendo reaccionar TiCl_4 y oxígeno en la fase de vapor en la zona de reacción de un reactor son bien conocidos por los expertos en la materia. La reacción entre TiCl_4 y oxígeno a temperaturas elevadas es extremadamente rápida y exotérmica, produciendo partículas de dióxido de titanio. Esta reacción entre TiCl_4 y oxígeno se produce en al menos una zona de reacción en un recipiente de reacción.

- 35 La presente invención no se limita al uso de TiCl_4 para formar TiO_2 . Pueden usarse otros compuestos de titanio que forman TiO_2 cuando reaccionan con oxígeno. Los precursores de dióxido de titanio son compuestos que contienen titanio que forman dióxido de titanio cuando se someten a elevadas temperaturas en presencia de oxígeno. Aunque el procedimiento de la invención no se limita por la elección de un precursor particular de dióxido de titanio, los compuestos de titanio adecuados útiles en la invención incluyen, pero no se limitan a, alcóxidos de titanio y haluros de titanio. Los alcóxidos de titanio preferidos son tetraisopropóxido de titanio, tetraetóxido de titanio y tetrabutóxido de titanio. Los haluros de titanio incluyen tricloruro de titanio y tetracloruro de titanio. En una realización particular de la invención, se usa TiCl_4 como precursor de TiO_2 .

- 45 Se han usado diferentes configuraciones del reactor con múltiples corrientes de alimentación de TiCl_4 para controlar el crecimiento de partículas de TiO_2 como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 6.387.347. Se puede emplear cualquier tipo convencional de recipiente de reacción resistente a la corrosión con la presente invención. El recipiente deber ser de diseño, construcción y dimensiones tales que se obtenga preferentemente un flujo continuo de reactivos y productos dentro y a través de la zona o zonas de reacción y permita el control sobre las velocidades, relaciones de mezcla y, por lo tanto, distribuciones del tiempo de residencia.

- 50 Un reactor típico útil para la práctica de los procedimientos de la presente invención puede incluir una cámara de combustión para precalentar reactivos y otro equipo asociado similar que pueda necesitarse para la operación segura de producción de titanía a partir de TiCl_4 u otro compuesto precursor de dióxido de titanio y un gas que contiene oxígeno de acuerdo con la presente invención. Los reactores preferidos adecuados para su uso en la presente invención incluyen reactores de una sola etapa y multietapa, siendo los más preferidos los reactores multietapa. Los reactores multietapa tienen múltiples puntos de entrada y múltiples zonas de reacción para la introducción de reactivos.

El crecimiento de partículas de dióxido de titanio se produce simultáneamente con la reacción entre el precursor de dióxido de titanio y el oxígeno en la zona de reacción del reactor. Cuando el precursor de dióxido de titanio es $TiCl_4$, la reacción con oxígeno tiene lugar durante un período muy breve (entre 0,5 y 30 milisegundos) hasta que la corriente de producto de TiO_2 se enfría rápidamente mediante transferencia de calor a través de las paredes del reactor por medios adecuados, por ejemplo, un conducto sumergido en agua.

El dopaje de ciertos precursores de óxido metálico con el precursor de dióxido de titanio suministrado en la zona de reacción de un reactor puede afectar a la forma de la titania producida. La presente invención incluye partículas de titania formadas con precursor de dióxido de titanio puro o que incluyen uno o más dopantes conocidos en la técnica para producir titania con características deseadas. Los dopantes incluyen, pero no se limitan a, precursores que producen especies de óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de zirconio, óxido de boro y óxido de estaño en las partículas de titanio. Adicionalmente, se puede añadir una combinación de dopantes al procedimiento para producir partículas de titania con características deseadas. Los dopantes pueden producirse mediante la introducción de cualquier compuesto introducido en la zona de reacción del reactor con precursor de dióxido de titanio que producirá el óxido deseado al reaccionar con oxígeno, incluyendo, pero no limitándose a silanos, haluros de silicio, alquihalosilanos o alquilarilsilanos, alcóxidos de silicio incluyendo tetrametilortosilicato o tetrametilortosilicato y similares; haluros de aluminio, trialcóxidos de aluminio tales como triisopropóxido de aluminio, acetilacetato de aluminio y similares. Otros precursores incluyen $ZrCl_4$, $POCl_3$, BCl_3 y Al_2Cl_6 .

En una realización particular de la invención, el precursor de dióxido de titanio se mezcla con un compuesto de silicio para formar una mezcla y la mezcla se introduce en el reactor con oxígeno en la zona de reacción del reactor.

Generalmente es conocido que dopando el $TiCl_4$ con un precursor de óxido de aluminio se favorece la formación de la forma rutilo de TiO_2 (Akhtar y Pratsinis, 1994). En una realización particular de la invención, se añade un precursor de óxido de aluminio a una alimentación que comprende un precursor de dióxido de titanio y se mezcla minuciosamente con el precursor de dióxido de titanio y el compuesto de silicio antes de introducirlo en la zona de reacción. En una realización, el precursor de dióxido de titanio es $TiCl_4$. En la técnica se conocen precursores de aluminio. Los ejemplos no limitantes de precursores de aluminio incluyen haluros de aluminio tales como AlX_3 y Al_2X_6 , donde X es cloro, bromo, yodo o flúor; trialcóxidos de aluminio tales como $Al(OR)_3$, donde R es un alquilo o arilo incluyendo triisopropóxido de aluminio; y especies de acil aluminio tales como acetilacetato de aluminio. El precursor de aluminio puede introducirse en el procedimiento en una cantidad suficiente para producir titania con una concentración de Al_2O_3 tal que la titania producida esté sustancialmente libre de anatasa. En una realización particular, el precursor de aluminio es $AlCl_3$.

Las partículas de titania dopada con Al de la presente invención comprenden entre aproximadamente un 0,1% y aproximadamente un 20% de Al_2O_3 en peso de las partículas de titania. En una realización, se añade suficiente dopante para producir TiO_2 con de aproximadamente un 0,1% a un 10% de Al_2O_3 en peso. En otras realizaciones, el TiO_2 producido comprende de aproximadamente un 0,5% a aproximadamente un 5% o de aproximadamente un 0,5% a aproximadamente un 3% de Al_2O_3 en peso de las partículas de titania. En otra realización, el dopante se introduce en una cantidad para proporcionar una concentración de entre aproximadamente un 0,5% y aproximadamente un 2% de Al_2O_3 en peso de las partículas de titania.

En la fabricación de dióxido de titanio a partir de $TiCl_4$ y oxígeno, el $TiCl_4$ se calienta y se vaporiza a temperaturas entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 400 °C. El gas caliente de $TiCl_4$ se calienta además a temperaturas entre aproximadamente 300 °C y aproximadamente 650 °C antes de introducirlo en la zona de reacción. En una realización, el precursor de TiO_2 , que puede ser $TiCl_4$, se calienta entre aproximadamente 400 °C y aproximadamente 500 °C y el gas caliente puede pasarse a través de un generador de haluro de aluminio. El calor de la reacción entre el aluminio y el cloro se libera y calienta el $TiCl_4$ adicionalmente a una temperatura de entre aproximadamente 500 °C y aproximadamente 700 °C. En otras realizaciones, el $TiCl_4$ se calienta a una temperatura de entre 500 °C y aproximadamente 600 °C o entre aproximadamente 500 °C y aproximadamente 650 °C antes de introducirlo en la zona de reacción.

Además de dopantes de óxidos metálicos, se puede usar vapor de agua en la reacción de titania. La mezcla de reacción puede contener también sales de metales alcalinos vaporizadas para actuar como agentes de nucleación. Las sales de metales alcalinos incluyen sales de potasio inorgánicas tales como KCl, y sales de potasio orgánicas. También pueden usarse en la reacción sales de cesio, incluyendo CsCl.

Los gases que contienen oxígeno se precalientan preferentemente entre aproximadamente 600 °C y aproximadamente 1000 °C por medios conocidos en la técnica. El gas que contiene oxígeno después se mezcla íntimamente con el precursor de TiO_2 y otros óxidos metálicos en la zona de reacción del reactor. Dependiendo del procedimiento de precalentamiento empleado, la corriente de gas que contiene oxígeno que se suministra al reactor puede estar seca y ser relativamente pura, pero normalmente contiene entre aproximadamente 50 ppm y aproximadamente 200.000 ppm de vapor de agua en base al peso del TiO_2 producido. Los gases adecuados que contienen oxígeno incluyen aire enriquecido con oxígeno u oxígeno sustancialmente puro. En una realización, el oxígeno, precursor de TiO_2 , el precursor de óxido de aluminio y el compuesto de silicio pueden introducirse en la zona de reacción usando uno o más puntos de entrada usando procedimientos conocidos en la técnica.

La temperatura en la zona de reacción en la que se introducen el precursor de TiO_2 , el precursor de aluminio y el compuesto de silicio está entre aproximadamente 800 °C y aproximadamente 2000 °C. En una realización, el intervalo de temperatura en la zona de reacción está entre aproximadamente 850 °C y aproximadamente 1600 °C. En otras realizaciones, la temperatura en la zona de reacción está entre aproximadamente 900 °C y aproximadamente 1800 °C, entre aproximadamente 1200 °C y aproximadamente 1800 °C o entre aproximadamente 1000 °C y aproximadamente 1300 °C.

La presión en la zona de reacción en la que se hacen reaccionar el precursor de dióxido de titanio y el oxígeno está entre aproximadamente 34,5 y aproximadamente 689,5 kPa (aproximadamente 5 y aproximadamente 100 psig). En una realización, la presión de la zona de reacción está entre aproximadamente 34,5 y aproximadamente 137,9 kPa (aproximadamente 5 psig y aproximadamente 20 psig). En otra realización más, la presión de la zona de reacción está entre aproximadamente 68,9 y aproximadamente 275,8 kPa (aproximadamente 10 psig y aproximadamente 40 psig), entre aproximadamente 137,9 y aproximadamente 344,7 kPa (aproximadamente 20 psig y aproximadamente 50 psig), entre aproximadamente 275,8 y aproximadamente 482,6 kPa (aproximadamente 40 psig y aproximadamente 70 psig) o entre aproximadamente 275,8 y aproximadamente 689,5 kPa (aproximadamente 40 psig y aproximadamente 100 psig).

Cuando se usan reactores multietapa, el gas que contiene oxígeno se puede introducir en la primera y/o una zona de reacción posterior de un reactor multietapa de fase vapor por cualquier medio adecuado, tal como una corriente de gas oxidante de una cámara de combustión. La cantidad total de oxígeno añadido debe ser suficiente para reaccionar totalmente con la cantidad total de precursor de TiO_2 añadido a todas las zonas de reacción del reactor.

Cuando el precursor de TiO_2 es TiCl_4 , las altas temperaturas y la mezcla rápida de TiCl_4 y oxígeno durante la oxidación de TiCl_4 dan como resultado la formación de partículas sólidas finas de dióxido de titanio rutilo y la liberación del halógeno (es decir cloro). En una realización, la suspensión sólida de dióxido de titanio en el halógeno (es decir, cloro) y otros gases diluyentes está a temperaturas en exceso de aproximadamente 1500 °C debido a la naturaleza exotérmica de la reacción.

Se contempla mediante los procedimientos de la presente invención que el gas que contiene oxígeno puede añadirse en la zona de reacción antes de añadir el precursor de TiO_2 y cualquier dopante, tal como precursores de alúmina y el compuesto de silicio.

En una realización con reactores multietapa con una pluralidad de zonas de reacción, la corriente de precursor de TiO_2 con preferentemente entre aproximadamente un 0,1 y un 10% de haluro de aluminio, se divide en dos o más subcorrientes antes de entrar en la zona de reacción. Se añade un compuesto de silicio a una o más de estas subcorrientes de precursor de TiO_2 . En la Patente de Estados Unidos N° 6.387.347 se describe un ejemplo de un reactor multietapa adecuado para su uso en la presente invención.

La cantidad de compuesto de silicio añadido a la corriente de precursor de TiO_2 dependerá de las temperaturas de operación, de la presión y del grado de reducción del tamaño de partícula deseado. En una realización, la cantidad de compuesto de silicio añadido a la corriente de precursor de TiO_2 está entre aproximadamente un 0,01% y aproximadamente un 3% en peso basado en el SiO_2 en el dióxido de titanio final. En otras realizaciones, la cantidad de compuesto de silicio está entre aproximadamente un 0,01% y aproximadamente un 1%, entre aproximadamente un 0,01% y aproximadamente un 2% y entre aproximadamente un 0,05% y aproximadamente un 0,5% en peso del producto de dióxido de titanio.

Puede usarse cualquier compuesto de silicio que sea un gas o líquido a la temperatura y presión convencionales, siempre y cuando se convierta en dióxido de silicio en las condiciones de reacción especificadas en el presente documento. Los precursores de SiO_2 incluyen, pero no se limitan a silanos, trihaluros de silicio tales como SiCl_4 , SiBr_4 , SiF_4 o SiI_4 ; sililhaluros de alquilo o arilo tales como cloruro de trimetilsililo ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$) o cloruro de trifenilsililo; silil dihaluros o trihaluros de alquilo o arilo; hexalquildisiloxanos, incluyendo hexametildisiloxano, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$; mono-, di- o tri- o tetraalcoxilanos, incluyendo ortosilicatos de tetraalquilo tales como ortosilicato de tetraetilo u ortosilicato de tetrametilo y similares, u ortosilicatos de tetraarilo; alquiltiosilanos o ariltiosilanos; tetraalquilsilanos incluyendo tetrametil o tetraetilsilano; tetraalilsilano; tetraarilsilanos; tetravinilsilanos; tetrabencilsilanos; tetralquil- o tetraarildisilanos; tetraalquil- o tetraarildisilazanos; sililacetatos o sulfonatos de trialquilo o triarilo y mezclas de los mismos. Se entiende que también se usan en la invención las especies precursoras de silicio con una mezcla de grupos en el silicio. Por ejemplo un compuesto tal como fenildimetilclorosilano es un precursor de sílice adecuado. En una realización particular de la invención, se usa SiCl_4 como precursor de sílice.

Los expertos en la materia ajustan los parámetros físicos de cada zona de reacción para las condiciones anticipadas del procedimiento para conseguir el porcentaje de conversión deseado de un precursor de dióxido de titanio al final de esa zona de reacción. En una realización, se usan tiempos medios de residencia de menos de 30 milisegundos en la primera zona de reacción o en la zona de reacción intermedia. En otra realización, se usan tiempos de residencia de entre 0,5 y 20 milisegundos.

Normalmente, el tiempo de residencia en cada zona de reacción es una función compleja de la intensidad de mezclado, densidad de gases y perfiles de temperatura. Además, dado que el mezclado no es instantáneo, existe

una distribución de temperaturas y conversiones de reactivos a lo largo de la zona de reacción para un tiempo de residencia medio dado. Estos parámetros pueden calcularse usando ecuaciones bien conocidas en la técnica de la mecánica de fluidos y cinéticas de reacción.

5 Las proporciones de mezclado entre los reactivos pueden usarse para ajustar el grado de conversión de los reactivos en TiO_2 , controlando el flujo del precursor de dióxido de titanio y del compuesto de silicio al interior de la zona de reacción. El flujo puede controlarse, por ejemplo, ajustando la anchura de las ranuras u orificios a través de los cuales entra el precursor de dióxido de titanio a una zona de reacción. Como lo entenderá un experto en la materia, siempre y cuando se proporcione suficiente energía para impulsar la reacción rápidamente, un incremento en la anchura de la ranura generalmente disminuirá las proporciones de mezclado iniciales de los reactivos y ampliará la distribución de conversión de los reactivos a lo largo de la sección transversal del reactor. La disminución del mezclado retrasará la reacción, lo cual disminuirá tanto la temperatura máxima en el reactor como el tiempo durante el que la nueva titania formada se expone a esa temperatura en esa etapa de reacción.

15 En una realización de la invención, se mezclan íntimamente TiCl_4 , AlCl_3 , SiCl_4 y oxígeno y se forman en la reacción partículas de dióxido de titanio que comprenden óxido de aluminio y dióxido de silicio. El dióxido de silicio puede incorporarse dentro de la red cristalina de dióxido de titanio o dispersarse como un revestimiento mezclado con algo de dióxido de titanio, óxido de aluminio y titanato de aluminio. La cantidad de dióxido de silicio o compuestos que contienen silicio sobre la superficie del dióxido de titanio es una función de la cantidad total de SiCl_4 añadida, la temperatura del reactor y el tiempo de residencia.

20 El dióxido de titanio formado en los procedimientos de la presente invención está sustancialmente libre de anatasa, lo que significa que el TiO_2 está esencialmente al menos en un 97% en la forma rutilo, libre de la forma anatasa de TiO_2 . En otras realizaciones, el TiO_2 está al menos en un 98% o 99% en peso en la forma rutilo. En otras realizaciones adicionales, el TiO_2 está al menos en un 99,5%, 99,8% o 99,9% en la forma rutilo, libre de la forma anatasa de TiO_2 . El tamaño de partículas de las partículas primarias de TiO_2 formadas mediante el procedimiento de la invención está entre aproximadamente 50 nm y aproximadamente 500 nm. En otras realizaciones, el tamaño de partícula de TiO_2 está entre aproximadamente 100 nm y aproximadamente 400 nm o entre aproximadamente 100 nm y aproximadamente 300 nm.

30 Aunque sin desear quedar ligado a ninguna teoría particular con respecto a la presente invención, la adición de compuestos de silicio (es decir, SiCl_4) en la corriente de TiCl_4 da como resultado la formación de sílice que reduce las proporciones de sinterización de la titania. La reducción de las proporciones de sinterización da como resultado enlaces más débiles que mantienen juntos los aglomerados de dióxido de titanio. Esto da como resultado aglomerados que son más blandos, a diferencia de los aglomerados duros formados en ausencia del compuesto de silicio. Los aglomerados blandos con su facilidad de ruptura también dan lugar a una disminución en la fracción de partículas mayores de 0,5 mm. Esta es una consideración importante porque esas partículas grandes causan el "granulado" de las pinturas y dan lugar a la pérdida de brillo.

35 Los aglomerados duros incluyen aglomerados de partículas primarias de dióxido de titanio que son difíciles de romper y requieren el gasto de mucha energía. Una medida de la facilidad de ruptura es el consumo de energía en operaciones de molienda con arena o la relación entre vapor y pigmento en molinos de energía fluida para lograr el mismo brillo convencional en una película de pintura de látex. Los aglomerados duros necesitan más energía o más vapor para alcanzar los niveles de brillo que la que necesitan los aglomerados fabricados mediante el procedimiento de la presente invención.

Los aglomerados blandos incluyen aglomerados de partículas primarias de dióxido de titanio que son fáciles de romper y requieren menos energía. Los aglomerados blandos requerirán menos energía durante las operaciones de molienda y menor relación entre vapor y pigmento durante la molienda de energía fluida para lograr el mismo grado de brillo que los aglomerados producidos sin premezclar SiCl_4 con TiCl_4 .

45 El procedimiento de la invención proporciona además un revestimiento uniforme y homogéneo de un óxido metálico sobre la superficie de las partículas de titania previamente formadas para disminuir la fotoactividad de las partículas de TiO_2 y para agregar durabilidad al pigmento. El revestimiento de óxido metálico se logra mediante la introducción de un segundo compuesto precursor de óxido metálico, que se mezcla homogéneamente con un componente disolvente, corriente abajo de la zona de reacción del procedimiento, después de que se hayan formado las partículas de TiO_2 . El precursor de óxido metálico forma un revestimiento uniforme sobre las partículas de TiO_2 al ponerse en contacto con las partículas de TiO_2 previamente formadas. El uso del componente disolvente con el precursor de revestimiento de óxido metálico logra un mejor mezclado del compuesto precursor del revestimiento con el TiO_2 y proporciona partículas de TiO_2 revestidas con una capa de óxido metálico uniforme sin la formación de partículas de óxido metálico separadas que no se incorporan en la capa de revestimiento. El revestimiento de óxido metálico no se limita a ningún óxido metálico específico y puede comprender cualquier óxido metálico deseado dependiendo de las características deseadas de las partículas de TiO_2 revestidas. Por ejemplo, las partículas de TiO_2 de la presente invención pueden revestirse con una capa uniforme y homogénea de uno o más de SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , ZrO_2 , GeO_2 , MgO , ZnO o SnO_2 seleccionando un precursor de óxido metálico adecuado. El revestimiento de óxido metálico también puede comprender más de una capa de revestimiento de óxido metálico o una capa de revestimiento que comprende un óxido metálico mezclado, por ejemplo especies descritas mediante la fórmula

$[\text{SiO}_2]_x [\text{Al}_2\text{O}_3]_y$, en la que $x = 0$ a 1 e $y = 0$ a 1 , y la suma de x e y es 1 . El revestimiento de óxido metálico puede comprender el mismo óxido metálico mezclado con la alimentación de TiCl_4 o puede ser diferente.

En una realización, el óxido metálico usado para revestir las partículas de TiO_2 puede ser SiO_2 . En otra realización, el óxido metálico usado para revestir las partículas de TiO_2 puede ser un óxido de aluminio. En el procedimiento puede usarse cualquier compuesto que forme un óxido de aluminio al ponerse en contacto con las partículas de TiO_2 . Por ejemplo, los precursores de óxido de aluminio adecuados incluyen, pero no se limitan a haluros de aluminio incluyendo AlX_3 y Al_2X_6 , en los que X es cloro, bromo, yodo o flúor; trialcóxidos de aluminio ($\text{Al}(\text{OR})_3$) incluyendo triisopropóxido de aluminio; compuestos de acil aluminio incluyendo acetilacetato de aluminio; y tetraalquildialuminoxanos ($\text{R}_2\text{Al-O-AlR}_2$), en el que R es un alquilo o arilo.

Se ha descrito el revestimiento superficial de titanía pigmentaria mediante la deposición de un precursor de sílice después de que se hayan formado las partículas de titanía. La Patente de Estados Unidos N° 5.562.764 ("patente 764") de González describe un procedimiento en el que se añade SiCl_4 corriente abajo de la zona de reacción de TiCl_4 y oxígeno en un reactor de flujo taponado. La patente desvela que el SiCl_4 debe añadirse a una temperatura entre aproximadamente 1200°C y aproximadamente 1600°C y a una presión de entre $34,5$ y $689,5$ kPa (5 - 100 psig). La Publicación de Solicitud de Patente Internacional N° WO 96/36441 ("publicación 441") describe un proceso para formar titanía de calidad de pigmento revestida con un segundo óxido metálico. De forma similar a la patente 764, la publicación 441 desvela que la temperatura a la que se añade un precursor de sílice al procedimiento debe ser mayor de 1300°C para asegurar que el precursor de sílice reacciona completamente para formar SiO_2 . La temperatura mínima descrita en la patente 764 y la publicación 441 para la adición del precursor de sílice es coherente con la descripción en la publicación 441 de que se requiere una temperatura suficientemente alta para permitir que el precursor de sílice forme SiO_2 sobre la superficie de las partículas de TiO_2 . La publicación 441 también afirma que el uso de temperaturas que son demasiado bajas durante la etapa de revestimiento da como resultado la formación de partículas separadas del componente de revestimiento que no se incorporan en el revestimiento. Estas publicaciones describen la adición de un precursor de sílice en forma pura corriente abajo de la zona de reacción.

Cuando se introduce en el reactor un compuesto de silicio en forma pura, la calidad del mezclado del compuesto de silicio con el TiO_2 previamente formado es deficiente, y la cantidad de movimiento del compuesto de silicio adicional es muy pequeña en comparación con la del reactor. El mezclado deficiente del compuesto de silicio con el TiO_2 da como resultado la formación de partículas separadas de SiO_2 además de la capa de revestimiento de SiO_2 sobre el TiO_2 . Las partículas de SiO_2 separadas son el resultado de áreas de altas concentraciones de compuesto de silicio que reaccionan para formar SiO_2 y que forman partículas separadas además de formar una capa de revestimiento sobre el TiO_2 . La formación de partículas de SiO_2 separadas con el TiO_2 revestido es indeseable. Las partículas de sílice sueltas representan una pérdida de eficacia del revestimiento porque las partículas de titanía no se revisten con material de sílice. Las partículas sueltas no presentan beneficios en la supresión de la fotoactividad de las partículas de titanía. La formación de partículas sueltas requerirá el uso de más precursor de sílice para lograr el mismo espesor de revestimiento. El uso incrementado del precursor de sílice es un coste añadido al procedimiento que debe evitarse.

En contraste con los procedimientos descritos en las publicaciones 764 y 441, cuando el revestimiento de óxido metálico comprende SiO_2 , el procedimiento de la presente invención proporciona un revestimiento uniforme de partículas de TiO_2 sin la formación de partículas de SiO_2 separadas. El mezclado mejorado permite el revestimiento a menores temperaturas sin la formación de partículas de SiO_2 separadas que no se incorporan en el revestimiento. El compuesto precursor de revestimiento de sílice se mezcla homogéneamente con un componente disolvente antes de su introducción en el reactor. El componente disolvente debe ser inerte a cualquiera de los componentes de la reacción, incluyendo las partículas de TiO_2 y el compuesto precursor de sílice. El mezclado homogéneo del compuesto precursor de sílice con un componente disolvente inerte diluye el compuesto de silicio y evita zonas de alta concentración cuando el compuesto de silicio entra en contacto con las partículas de TiO_2 previamente formadas. Adicionalmente, al mezclar el compuesto de sílice con un componente disolvente mejora en gran medida el mezclado de compuesto de silicio con los componentes de reacción cuando la mezcla se introduce dentro del reactor. Como resultado, el presente procedimiento produce partículas de TiO_2 que están uniformemente revestidas con SiO_2 sin la formación de partículas de SiO_2 separadas. Este procedimiento permite además el revestimiento uniforme de partículas de TiO_2 con un óxido metálico a temperaturas menores que las que se consideraban posibles anteriormente debido a la formación de partículas de SiO_2 separadas a menores temperaturas de revestimiento.

La calidad del mezclado puede medirse mediante variación en la concentración de un precursor de óxido metálico en un componente disolvente. La calidad de mezclado de dos componentes se considera buena si la desviación típica de la concentración de uno o ambos componentes en un punto del reactor es pequeña. En la presente invención, la calidad del mezclado se refiere al mezclado de un precursor de revestimiento de óxido metálico en un componente disolvente que se mezcla con la corriente del producto de la reacción de un precursor de dióxido de titanio y oxígeno, el cual incluye partículas de TiO_2 . Una mezcla se puede describir por el coeficiente de variación M, la relación de la desviación típica de la concentración de un componente dado en una mezcla con respecto a la media de la concentración esperada del componente en la mezcla ($M = \text{desviación típica de la concentración/concentración esperada}$). En el presente documento, una mezcla homogénea se define como una mezcla en la que el coeficiente $M = 0,01$. El tiempo de mezclado, t , se define como el tiempo que tardan los

componentes de la mezcla en pasar desde el punto de mezclado hasta el punto donde $M = 0,01$ (véase Harnby y Edwards, 1992). Inicialmente, cuando se mezclan dos componentes, el coeficiente M será significativamente mayor que $0,01$, pero se aproximará a un límite inferior con el tiempo o la distancia en el reactor. Cuando el coeficiente M se hace más pequeño y se aproxima a cero, la concentración real del precursor de óxido metálico en el reactor se aproxima a la concentración esperada.

En una realización de la invención, la calidad de mezclado del precursor de óxido metálico (y del componente disolvente) y las partículas de TiO_2 se define por un coeficiente de variación M de entre aproximadamente $0,1$ y $0,001$ dentro de la zona de revestimiento del reactor. Se entiende que el coeficiente M se mide en un punto en el reactor cuando el precursor de óxido metálico forma un revestimiento de óxido metálico sobre las partículas de TiO_2 . Aunque es posible alcanzar un valor de coeficiente de $0,01$ o menor con suficiente tiempo o distancia recorrida desde el punto de inyección del precursor de óxido metálico, la definición de calidad de mezclado entre el TiO_2 y el precursor de revestimiento de óxido metálico es relevante sólo en el área del reactor en la que el precursor de revestimiento de óxido metálico se convierte en óxido metálico en presencia de TiO_2 . En otra realización, la calidad de mezclado conseguida con la invención está entre aproximadamente $0,1$ y aproximadamente $0,01$. En otras realizaciones adicionales, el coeficiente M de la mezcla en el punto de contacto con las partículas de TiO_2 está entre aproximadamente $0,075$ y aproximadamente $0,01$, entre aproximadamente $0,05$ y $0,005$, entre aproximadamente $0,025$ y aproximadamente $0,005$, entre aproximadamente $0,01$ y aproximadamente $0,005$ y entre aproximadamente $0,01$ y aproximadamente $0,001$.

En una realización, la calidad de mezclado puede mejorarse incrementando la velocidad a la que el componente disolvente mezclado con un precursor de óxido metálico se añade al procedimiento y se mezcla con las partículas de TiO_2 previamente formadas. Por ejemplo, la velocidad de flujo de adición de un componente disolvente mezclado con un precursor de óxido metálico puede incrementarse para mejorar el mezclado del precursor de óxido metálico con las partículas de TiO_2 en el reactor. Aunque sin desear quedar ligado por la teoría, en general, las velocidades de flujo mayores del componente disolvente darán como resultado menores concentraciones del precursor de óxido metálico y mayor calidad de mezclado con el TiO_2 . Pueden requerirse diferentes velocidades de flujo dependiendo de las propiedades del componente disolvente para lograr un mezclado óptimo. La velocidad de flujo del componente disolvente no está limitada, pero puede variar dependiendo de la calidad de mezclado requerida.

La figura 1 muestra un gráfico de la desviación típica de la distribución de nitrógeno en el reactor en función de la distancia a lo largo del reactor. El gráfico muestra que con mayores velocidades de flujo de nitrógeno, la desviación típica de la distribución de nitrógeno con los otros componentes del reactor (TiO_2 , oxígeno y otros subproductos) desciende más rápido, aproximándose a un mínimo. El gráfico ilustra que velocidades de flujo mayores logran mejor mezclado en una distancia (o tiempo) más corta en la zona de revestimiento del reactor. Se espera un comportamiento similar de diferentes componentes disolventes, aunque los valores absolutos pueden ser diferentes debido a las propiedades del compuesto. Este gráfico también es ilustrativo del mezclado mejorado de un precursor de óxido metálico mezclado homogéneamente con el componente disolvente, es decir nitrógeno, con los componentes de reacción. La distribución homogénea del precursor de óxido metálico en el componente disolvente evita áreas de alta concentración y evita la formación de partículas de óxido metálico separadas. Además, el mezclado mejorado del precursor de óxido metálico con el TiO_2 permite un revestimiento uniforme del TiO_2 con el óxido metálico.

El componente disolvente puede ser cualquier gas o líquido que sea inerte a los componentes del reactor y que pueda disolver o dispersar homogéneamente el compuesto precursor de óxido metálico y que proporcione una mezcla homogénea con el precursor de revestimiento de óxido metálico. Un componente disolvente proporcionará un mezclado mejorado del precursor de óxido metálico y las partículas de TiO_2 y permitirá un revestimiento homogéneo liso del TiO_2 sin la formación de partículas de óxido metálico separadas. Los componentes disolventes pueden ser haluros líquidos o gaseosos tales como cloro o bromo, dióxido de carbono líquido o gaseoso, nitrógeno líquido o gaseoso y argón. En una realización, el componente disolvente es cloro líquido. Dado que el cloro se usa en el procedimiento para preparar $TiCl_4$, el uso de cloro como componente disolvente es particularmente conveniente en la producción de TiO_2 revestido.

Cuando el revestimiento de óxido metálico es SiO_2 , en la etapa de revestimiento puede usarse cualquier compuesto de silicio que forme SiO_2 al ponerse en contacto con las partículas de TiO_2 previamente formadas. En algunas realizaciones, también pueden usarse para la etapa de revestimiento del procedimiento los compuestos de silicio enumerados en el presente documento para mezclar con la alimentación de precursor de TiO_2 antes de la reacción de formación de TiO_2 . En una realización particular, el compuesto de silicio es $SiCl_4$.

El compuesto de silicio usado para el revestimiento se introduce de forma óptima en un punto corriente abajo de la zona de reacción en la que el precursor de TiO_2 , tal como $TiCl_4$ (y otros precursores de óxidos metálicos tales como $AlCl_3$) reacciona con oxígeno para formar TiO_2 de tal manera que la mayoría de las partículas de TiO_2 se formen antes de ponerse en contacto con el precursor de revestimiento. De esta forma, la introducción del precursor de revestimiento no cambiará sustancialmente las características de la partícula de TiO_2 . Por ejemplo, la introducción de un $SiCl_4$ después de que se hayan formado sustancialmente por completo la mayoría de las partículas de titanio evitará el efecto del silicio de inhibir la transformación de fases desde la forma anatasa a rutilo.

En una realización de la invención, ha reaccionado por lo menos aproximadamente un 70% del precursor de TiO_2 para formar partículas de dióxido de titanio antes de introducir el precursor de óxido metálico en la corriente del producto. En otra realización, ha reaccionado al menos aproximadamente un 80% del precursor de TiO_2 para formar partículas de dióxido de titanio. En otra realización más, ha reaccionado por lo menos aproximadamente un 90% del precursor de TiO_2 para formar partículas de dióxido de titanio. En otras realizaciones adicionales, ha reaccionado por lo menos un 95%, un 98%, un 99% o un 99,5% del precursor de TiO_2 para formar partículas de dióxido de titanio antes de introducirse el óxido metálico.

El compuesto precursor de óxido metálico forma una mezcla homogénea con el componente disolvente. Aunque se contemplan soluciones del precursor de óxido metálico y el componente disolvente, no es necesario que se forme una solución entre el componente disolvente y el precursor de óxido metálico. En cualquier caso, la mezcla mejorará el mezclado del precursor de óxido metálico con el TiO_2 y disminuirá la concentración del precursor de óxido metálico para evitar áreas de alta concentración que den como resultado la formación de partículas separadas del óxido metálico. La cantidad de revestimiento de óxido metálico sobre las partículas de TiO_2 se ajusta modificando la concentración del precursor de óxido metálico en la zona del revestimiento del reactor. Se añade suficiente precursor de óxido metálico para producir partículas de titania revestidas que comprenden entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 30% de óxido metálico en peso de las partículas de producto de TiO_2 . En otras realizaciones, se añade suficiente precursor de óxido metálico para producir entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 20%, entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 15%, entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 10% o entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 5% de SiO_2 en peso de las partículas del producto TiO_2 .

La temperatura a la que se introduce el precursor de óxido metálico en la zona de revestimiento del reactor también es un parámetro importante que afecta al grado en el que se han formado completamente las partículas de dióxido de titanio. En una realización, el precursor de revestimiento de óxido metálico se añade en un punto en el procedimiento corriente abajo de la zona de reacción en el que la temperatura es menor de aproximadamente 1300 °C. En otras realizaciones, el precursor de revestimiento se introduce a una temperatura menor de aproximadamente 1200 °C o menor de aproximadamente 1100 °C. En otras realizaciones adicionales de la invención, el precursor de revestimiento se introduce en la zona de revestimiento del reactor a una temperatura menor de aproximadamente 1000 °C o menor de aproximadamente 900 °C. Se entiende que el precursor de revestimiento y el componente disolvente se introducen en el procedimiento para ponerse en contacto con las partículas de TiO_2 en un punto en el que se han formado sustancialmente todas las partículas de TiO_2 . Las temperaturas descritas en el presente documento se refieren a la temperatura de la masa del reactor en la zona de revestimiento del reactor, corriente abajo de la zona de reacción.

El espesor de los revestimientos de óxido metálico producidos mediante la presente invención puede variar ajustando la concentración del precursor de óxido metálico en la zona de revestimiento del reactor. Las partículas de titania revestidas de la presente invención contendrán capas de revestimiento de óxido metálico de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 10 nm de espesor. En una realización, la capa de revestimiento de óxido metálico es de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 8 nm de espesor. En otras realizaciones, la capa de revestimiento de óxido metálico es de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 6 nm de espesor o de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 4 nm de espesor.

El área superficial específica (ASS) de las partículas de TiO_2 producidas mediante la presente invención está entre aproximadamente 5 m^2/g y aproximadamente 50 m^2/g . En otras realizaciones, el ASS está entre aproximadamente 5 m^2/g y aproximadamente 30 m^2/g , entre aproximadamente 5 m^2/g y aproximadamente 20 m^2/g o entre aproximadamente 5 m^2/g y aproximadamente 15 m^2/g .

En una realización, el dióxido de titanio sustancialmente libre de anatasa de la presente invención se produce en proporciones de producción preferentemente de aproximadamente 13,5 toneladas métricas a aproximadamente 30 toneladas métricas por hora. Sin embargo, la presente invención contempla proporciones de producción mayores y menores.

En una realización particular de la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir TiO_2 sustancialmente libre de anatasa que comprende: hacer reaccionar TiCl_4 que se ha premezclado con un haluro de aluminio tal como AlCl_3 , y un gas que contiene oxígeno en la fase vapor a una temperatura de reacción de al menos aproximadamente 650 °C. La presión de reacción está entre aproximadamente 34,5 y 689,5 kPa (aproximadamente 5 y 100 psig), o entre aproximadamente 275,8 kPa (40 psig) y aproximadamente 482,6 kPa (70 psig). El TiCl_4 (premezclado con cloruro de aluminio) y el oxígeno se hacen reaccionar en presencia de vapor de agua en una cantidad de entre 50 y 200.000 ppm (en base al peso del dióxido de titanio producido). De manera opcional, se añade un retardante del crecimiento que comprende cualquiera de los haluros de metal alcalino en una cantidad entre aproximadamente 2 y aproximadamente 3000 ppm en base al dióxido de titanio que se produce. Algunos haluros de metal alcalino incluyen haluros de Li, Na, K, Rb, Cs y similares. El tetracloruro de titanio puede introducirse en la zona de reacción en una sola etapa o en dos o más etapas. En una realización, la cantidad de tetracloruro de titanio introducido en la primera etapa está entre aproximadamente un 10% y aproximadamente un 90% del flujo total. En otra realización, la cantidad de TiCl_4 introducido en la primera etapa está entre aproximadamente un 30% y aproximadamente un 70%. El tiempo de residencia de los reactivos en la primera etapa

del reactor está entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 20 milisegundos, y la temperatura media en la primera etapa está entre aproximadamente 800 °C y aproximadamente 1200 °C. La temperatura media en etapas posteriores del reactor está entre aproximadamente 1000 °C y aproximadamente 1400 °C. El crecimiento de partículas en la primera o segunda etapas o en etapas posteriores se controla añadiendo un haluro de silicio al tetracloruro de titanio gaseoso caliente (premezclado con cloruro de aluminio), y permitiendo que el haluro de silicio entre en el reactor junto con el tetracloruro de titanio. La cantidad de haluro de silicio añadido con el tetracloruro de titanio está entre aproximadamente un 0,01% y aproximadamente un 3% como SiO₂ en peso en base al peso del producto final de TiO₂ producido. En otra realización, la cantidad de haluro de silicio está entre aproximadamente un 0,05% y aproximadamente un 0,5% en peso del pigmento producido.

El procedimiento de la invención incluye además una etapa de revestimiento para revestir las partículas de TiO₂ con una capa uniforme y homogénea de sílice que comprende a) mezclar homogéneamente un compuesto precursor de SiO₂, tal como SiCl₄, con un componente disolvente que es inerte a los componentes del reactor, tal como cloro líquido; y b) introducir la mezcla del compuesto precursor de sílice y el componente disolvente en una zona de revestimiento del reactor, que está corriente abajo de la zona de reacción del reactor, para ponerse en contacto con las partículas de TiO₂ producidas en la zona de reacción del reactor. El haluro de silicio forma SiO₂ sobre la superficie de las partículas de TiO₂ sin formar partículas de SiO₂ separadas cuando se introduce en el procedimiento en una mezcla homogénea con un componente disolvente. La cantidad de haluro de silicio añadida en la etapa de revestimiento del procedimiento está entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 20% como SiO₂ en base al peso del pigmento final producido. En otras realizaciones, la cantidad de haluro de sílice añadido está entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 15%, entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 10% o entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 5%.

Aunque sin apegarse a la teoría, la capa de revestimiento de óxido metálico puede formarse por asociación del precursor de óxido metálico sobre las partículas de titanio seguido por la oxidación del precursor para formar el óxido metálico. Como alternativa, el precursor de óxido metálico puede formar el óxido por oxidación del precursor seguido por la deposición y sinterización sobre las partículas de titania. El revestimiento de las partículas de titania mediante el procedimiento descrito en la presente invención forma una capa uniforme y homogénea que cubre las partículas de titania.

El producto de TiO₂ revestido se enfría por medios adecuados conocidos en la técnica antes del aislamiento. En una realización, la mezcla se enfría en un conducto enfriado por agua. En algunas realizaciones, se añaden partículas erosivas granulares o material de lavado, por ejemplo, cloruro sódico, cloruro potásico, arena o TiO₂ calcinado, al conducto para desprender los depósitos de TiO₂ sobre la superficie interna del conducto por métodos conocidos en la técnica. En otras realizaciones, se reduce o se elimina la cantidad de partículas erosivas granulares o de lavado utilizadas en el procedimiento. El pigmento de dióxido de titanio se separa de los gases por medio de técnicas convencionales tales como precipitación electrostática, medios ciclónicos o paso a través de un medio poroso. El dióxido de titanio recuperado puede someterse a un tratamiento adicional en el que se mezcla con productos químicos adicionales, se tritura, se seca y se muele para lograr los niveles deseados de rendimiento del pigmento.

La titania producida mediante la presente invención tiene un tamaño de partícula reducido y durabilidad mejorada como resultado de un revestimiento liso y homogéneo de un óxido metálico. Cuando el óxido metálico es SiO₂, la introducción del precursor de sílice corriente abajo de la zona de formación de TiO₂ tiene la ventaja de que las partículas de TiO₂ no se ven afectadas por la introducción del precursor de revestimiento. Adicionalmente, el mezclado del precursor de sílice en un componente disolvente, tal como cloro, permite un mezclado bastante mejorado y evita la formación de partículas de sílice separadas en el producto que no se incorporan en la capa del revestimiento.

Los procedimientos de la presente invención proporcionan varias mejoras con respecto a la técnica anterior en la fabricación de dióxido de titanio a partir de TiCl₄. Estas mejoras incluyen: (i) reducción del tamaño de partícula con un consumo reducido de SiCl₄ y AlCl₃ (ii) sustancialmente ninguna contaminación por anatasa en el producto de dióxido de titanio (menos de aproximadamente un 0,2%); (iii) reducción o eliminación de la cantidad de agentes de lavado en el conducto de enfriamiento o tiro; (iv) formación de un revestimiento de óxido metálico uniforme y homogéneo sin partículas separadas del óxido metálico proporcionando una durabilidad mejorada; y (v) la facilidad de mayor molienda debido a aglomerados más blandos.

Habiendo descrito de manera general la invención, debería entenderse más fácilmente a través de las siguientes referencias a los siguientes ejemplos, que se proporcionan a modo ilustrativo y no pretenden limitar la presente invención al menos que se especifique.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan para ayudar a entender la presente invención y no pretenden, ni deben considerarse limitantes de la invención de manera alguna. Dentro del espíritu y alcance de la invención se incluyen todas las alternativas, modificaciones y equivalentes que puedan ser obvios para los expertos en la materia tras una lectura de la presente divulgación.

Los siguientes ejemplos muestran que cuando se aumenta la presión en la zona de reacción, el contenido de rutilo del pigmento de TiO_2 también aumenta dando como resultado un pigmento de TiO_2 sustancialmente libre de anatasa con un contenido en rutilo de al menos un 99,8%. Además, el premezclado de SiCl_4 con TiCl_4 antes de la reacción de la mezcla con oxígeno a presión, da como resultado un pigmento de TiO_2 que está sustancialmente libre de anatasa (contenido de rutilo de al menos un 99,8%) con un tamaño de partícula reducido. Los siguientes ejemplos también muestran que mezclando homogéneamente un precursor de revestimiento de óxido metálico con un componente disolvente se mejora bastante el mezclado del precursor de óxido metálico con las partículas de TiO_2 y se producen revestimientos uniformes de un precursor de óxido metálico sobre las partículas de TiO_2 .

Procedimientos de ensayo

10 Tamaño de partícula

La distribución de tamaños de partícula se midió mediante dispersión de luz láser usando la teoría de Mie para calcular un "diámetro esférico equivalente". Las mediciones se realizaron en un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 20. El dióxido de titanio se dispersó en una solución acuosa de pirofosfato tetrasódico y a un nivel fijo de sonicación.

15 Ejemplo 1

Se precalentó TiCl_4 y se introdujo en el reactor. El AlCl_3 en la mezcla proporcionó un 5,8 por ciento en peso de Al_2O_3 al reaccionar con oxígeno basado en el peso del TiO_2 formado. Esta mezcla de $\text{TiCl}_4/\text{AlCl}_3$ se dividió en dos corrientes por medio de dispositivos de control de flujo. La primera corriente se introdujo en la primera zona de reacción a través de una boquilla de TiCl_4 de la primera etapa del reactor. Simultáneamente, se introdujo oxígeno precalentado en el reactor a través de una entrada separada en la zona de reacción. Se añadió aproximadamente un 0,56% en peso de SiCl_4 (SiO_2 en peso de TiO_2) a una de las corrientes de TiCl_4 antes del contacto con el oxígeno. La presión del reactor fue de aproximadamente 96,5 kPa (14 psig). La suspensión de TiO_2 formada se introdujo en un tubo de tiro. El TiO_2 se separó por filtración de los productos gaseosos enfriados. El producto de TiO_2 se examinó con respecto al tamaño de partícula y el porcentaje de rutilo. El tamaño de partícula medio fue de 0,118 μm . El contenido de rutilo fue del 96,5%, es decir, estaba presente un 3,5 por ciento de anatasa.

Ejemplo 2

Se precalentó TiCl_4 a 350 °C, se mezcló con cloro y se pasó a través de un lecho que contenía aluminio. La velocidad de alimentación de TiCl_4 correspondía a una velocidad de producción de TiO_2 de 14,5 toneladas métricas por hora (tmh). La reacción exotérmica entre cloro y aluminio generó cloruro de aluminio y calor. El calor de la reacción elevó la temperatura de la mezcla de $\text{TiCl}_4/\text{AlCl}_3$ a aproximadamente 450°-460° C en el punto de entrada del reactor. El Al_2O_3 en la mezcla proporcionó un porcentaje en peso de Al_2O_3 al reaccionar con oxígeno basado en el peso del TiO_2 formado. Esta mezcla de $\text{TiCl}_4/\text{AlCl}_3$ se separó en dos corrientes por medio de dispositivos de control del flujo. La primera corriente se introdujo en la primera zona de reacción a través de una ranura de TiCl_4 de la primera etapa del reactor. Simultáneamente, el oxígeno precalentado que se había calentado adicionalmente mediante la combustión de hidrocarburos a aproximadamente 1500 °C, se introdujo en el reactor a través de una entrada separada en la zona de reacción. Se pulverizaron cantidades muy pequeñas de KCl disuelto en agua en la corriente de oxígeno caliente. La presión del reactor era de aproximadamente 482,6 kPa (70 psig). La suspensión de TiO_2 formada se introdujo en un tubo de tiro que contenía partículas de lavado. La cantidad de partículas de lavado usadas (es decir, cloruro sódico) fue aproximadamente un 1,8% del TiO_2 producido. El TiO_2 se separó de los productos gaseosos enfriados por filtración. El producto de TiO_2 se examinó con respecto al tamaño de partícula y el porcentaje de rutilo. El tamaño medio de partícula fue de 0,338 μm . El contenido de rutilo fue mayor del 99,8 por ciento.

Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 con la excepción de que se añadió SiCl_4 al 0,22% (SiO_2 en peso de TiO_2) a la corriente de TiCl_4 antes de la reacción con oxígeno. Se eliminó la cantidad de partículas de lavado (es decir, cloruro sódico). El producto de TiO_2 se examinó con respecto al tamaño de partícula y el porcentaje de rutilo. El tamaño medio de partícula fue de 0,328 μm con una desviación típica de 1,404, y el contenido en rutilo fue mayor del 99,8 por ciento.

Ejemplo 4

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 a 13,5 tmh con la excepción de que se añadió SiCl_4 al 1,1% (SiO_2 en peso de TiO_2) a la corriente de TiCl_4 antes de la reacción con oxígeno. Se eliminó la cantidad de partículas de lavado (es decir, cloruro sódico). Se examinó el producto de TiO_2 con respecto a la distribución de tamaños de partícula y el porcentaje de contenido de rutilo. Se estimó que el tamaño medio de partícula era de 0,278 μm con una desviación típica de 1,424, y se estimó que el contenido de rutilo era mayor del 99,8 por ciento.

55

Ejemplo 5

La siguiente tabla muestra el efecto de la velocidad de flujo de nitrógeno gaseoso con el precursor de SiO₂ hexametildisiloxano ((CH₃)₃Si-O-Si(CH₃)₃, HMDSO) sobre la calidad del revestimiento de SiO₂. El HMDSO se mezcló homogéneamente con el nitrógeno gaseoso, que actuó como componente disolvente. Además de la velocidad de flujo de nitrógeno, se varió el número de boquillas de alimentación para añadir la mezcla de nitrógeno/HMDSO (1, 2, 4, 8 y 16). Como muestra la figura 2, el área superficial específica (ASS) se redujo al aumentar la velocidad de flujo de N₂. Con 5 Umin de N₂, se obtuvo un ASS de 60 m²/g, mientras que con 20 Umin se redujo a 47 m²/g para 16 aberturas. El incremento de la velocidad de flujo de N₂ iba acompañado por una reducción en la temperatura que podría aumentar adicionalmente el ASS. Además, el contenido de rutilo sólo disminuyó ligeramente del 68 al 60 % en peso al aumentar la velocidad de flujo de N₂ de 5 a 30 Umin, respectivamente. Sin embargo, cuando aumenta la velocidad de flujo de N₂, aumenta la velocidad de salida de vapor a través de las aberturas de alimentación y, por lo tanto, el número de Reynolds del chorro de revestimiento, afectando a la mezcla global de la corriente de N₂ cargada con HMDSO con la corriente de titania (figura 2, abcisa superior). Por debajo de 15 Umin se obtuvieron revestimientos de baja calidad, mientras que por encima de este valor se obtuvieron revestimientos de alta calidad (véase la tabla). Al aumentar la velocidad de flujo de N₂ se mejora la mezcla de las partículas de TiO₂ con las corrientes de HMDSO-nitrógeno por la turbulencia resultante.

Las figuras 3, 4 y 5 muestran imágenes de TEM de partículas de producto obtenidas con velocidades de flujo de nitrógeno mezclado homogéneamente con HMDSO de 5 Umin (0,02 W), 10 Umin (0,1 W) y 20 Umin (1,0 W), respectivamente. A la menor velocidad de flujo de nitrógeno de 5 a 10 Umin (figuras 3 y 4) aparecieron partículas de SiO₂ con forma de varillas separadas, así como TiO₂ revestido de sílice y TiO₂ sin revestir. Estas velocidades de flujo inferiores ilustran condiciones de mezclado deficiente, análogas a la adición de precursor de óxido metálico en forma más concentrada. Con 20 Umin de N₂ (figura 5), todas las partículas de titania se revistieron y se observaron partículas de SiO₂ no separadas.

El efecto de la velocidad de flujo de N₂ sobre las partículas de TiO₂

Aberturas de alimentación	Anillo de N ₂ l/min	Entrada de energía W	ASS m ² /g	% en peso de rutilo	X _a ¹ nm	x _r ¹ nm	Eficacia cualitativa del revestimiento (TEM)
16	5	0,02	60	68	38	32	baja
16	10	0,1	56	64	33	27	baja
16	15	0,4	50	60	35	28	alta
16	20	1,0	47	59	26	23	alta
16	25	2,0	46	62	28	24	alta
16	30	3,5	47	62	30	19	alta
8	9,5	0,4	45	59	39	33	baja
4	6,0	0,4	38	48	40	32	baja
2	3,8	0,4	47	48	43	30	baja
1	2,4	0,4	37	50	40	31	media
2	5,0	1,0	38	53	42	31	media
2*	5,0	1,0	38	46	39	29	media
2*	10,0	8,3	48	59	37	28	alta

*: El HMDSO se suministró desde la unidad de evaporación
¹ tamaños de cristallitos de anatasa y rutilo de partículas de 20Si/4Al/TiO₂

Ejemplo 6

Se mezcló tetracloruro de silicio homogéneamente con una corriente de cloro líquido y se suministró al reactor corriente abajo de la zona de reacción del TiCl₄ y oxígeno descrita en los ejemplos 1-4 a una velocidad de 22,68 Kg/h (5000 lbs/h). El SiCl₄ contactó con el TiO₂ formado previamente y depositó un revestimiento uniforme de SiO₂ al oxidarse. La suspensión de partículas de TiO₂ revestidas formada se introdujo en un tubo de tiro. El TiO₂ se separó de los productos gaseosos enfriados por filtración. El procedimiento produjo partículas de TiO₂ revestidas con un revestimiento uniforme de SiO₂ entre aproximadamente 2 nm y aproximadamente 4 nm de espesor. El contenido de sílice del producto fue de aproximadamente un 2% en peso. No se observaron las partículas de SiO₂ separadas. El tamaño de partícula medio estuvo entre 0,280 μm y el contenido de rutilo fue mayor de 99%.

Referencias

Akhhtar, M. K., S. E. Pratsinis, y S. V. R. Mastrangelo, "Vapor-phase synthesis of Al-doped titania powders," J. Mater. Res. 9, 1241 (1994).

Allen, N. S., M. Edge, G. Sandoval, J. Verran, J. Stratton, y J. Maltby, "Photocatalytic coatings for environmental applications," Photochem. Photobiol. 81, 279 (2005).

Egerton, T. A., "The modification of fine powders by inorganic coatings," KONA 16, 46 (1998).

Harnby, N., Edwards, M.F. y Niewnow, A.W., "Mixing in the Process Industries", Butterworth Heinemann, 1992.

Hung, C. H., y J. L. Katz, "Formation of mixed-oxide powders in flames 1. TiO₂-SiO₂," J. Mater. Res. 7, 1861 (1992).

5 Kudas, T. T., Q. H. Powell, y B. Yerson, Coating of TiO₂ pigment by gas-phase y surface reactions, International patent, WO-96/36441 (1996).

Lee, S. K., K. W. Chung, y S. G. Kim, "Preparation of various composite TiO₂/SiO₂ ultrafine particles by vapor-phase hydrolysis," Aerosol Sci. Technol. 36, 763 (2002).

Piccolo, L., B. Calcagno, y E. Bossi, Process for the post-treatment of titanium dioxide pigments, United States Patent, 4050951 (1977).

10 Powell, Q. H., G. P. Fotou, T. T. Kudas, B. M. Yerson, y Y. X. Guo, "Gas-phase coating of TiO₂ with SiO₂ in a continuous flow hot-wall aerosol reactor," J. Mater. Res. 12, 552 (1997).

Teleki, A., S. E. Pratsinis, K Wegner, R. Jossen, y F. Krumeich, "Flame-coating of titania particles with silica," J. Mater. Res. 20, 1336 (2005).

15 Wegner, K., y S. E. Pratsinis, "Nozzle-quenching process for controlled flame synthesis of titania nanoparticles," AIChE J. 49, 1667 (2003).

Habiendo descrito y ejemplificado de esta manera la invención con un cierto grado de particularidad, debe apreciarse que las siguientes reivindicaciones no se limitan por ello, sino que proporcionan un alcance conmensurado con la redacción de cada elemento de la reivindicación y sus equivalentes.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de partículas de dióxido de titanio sustancialmente libres de anatasa que comprenden un revestimiento uniforme y homogéneo de un óxido metálico sobre la superficie de partículas de óxido de titanio, que comprende:
 - 5 (a) introducir un precursor de dióxido de titanio y oxígeno en una zona de reacción de un reactor para producir TiO_2 sustancialmente libre de anatasa, en el que la zona de reacción está a una presión mayor de 34,5 kPa hasta aproximadamente 689,5 kPa; y
 - (b) poner en contacto las partículas de TiO_2 sustancialmente libres de anatasa con un precursor de óxido metálico mezclado homogéneamente en un componente disolvente corriente abajo de la zona de reacción para formar partículas de dióxido de titanio revestidas con un revestimiento de óxido metálico homogéneo y uniforme, en el que no se producen partículas separadas del revestimiento de óxido metálico; y
 - 10 (c) aislar las partículas de dióxido de titanio ultrafinas revestidas.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el precursor de dióxido de titanio se mezcla con un compuesto de silicio para formar una mezcla antes de introducir el precursor de dióxido de titanio y oxígeno en la zona de reacción.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el precursor de dióxido de titanio es tetracloruro de titanio.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el TiO_2 sustancialmente libre de anatasa es TiO_2 rutilo en al menos un 99,9%.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la presión de la zona de reacción está entre aproximadamente 275,8 kPa y aproximadamente 689,5 kPa o, en una realización, entre aproximadamente 275,8 kPa y aproximadamente 482,6 kPa
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la zona de reacción tiene una temperatura de entre aproximadamente 850 °C y aproximadamente 1600 °C o, en una realización, entre 1000 °C y aproximadamente 1300 °C o, en una realización, en el que la temperatura de la zona de reacción es aproximadamente 1200 °C.
7. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el compuesto de silicio es tetracloruro de silicio y la cantidad de tetracloruro de silicio mezclado con el precursor de dióxido de titanio produce TiO_2 con entre aproximadamente un 0,05 % y aproximadamente un 0,5% de SiO_2 en peso del producto de TiO_2 .
8. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además la adición de haluro de aluminio al precursor de dióxido de titanio antes de la introducción del precursor del dióxido de titanio y oxígeno en la zona de reacción.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la zona de reacción tiene múltiples etapas.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el revestimiento de óxido metálico comprende un óxido metálico seleccionado entre el grupo que consiste en SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , ZrO_2 , GeO_2 , MgO , ZnO y SnO_2 .
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido metálico es SiO_2 .
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el precursor de óxido metálico se selecciona entre el grupo que consiste en haluros de silicio, hexaalquildisiloxanos, tetraalquilortosilicatos y silanos.
13. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que el precursor de óxido metálico es un haluro de silicio.
14. El procedimiento de la reivindicación 2 o 13, en el que dicho compuesto de silicio de la reivindicación 2 o dicho precursor de óxido metálico de la reivindicación 13 es un tetracloruro de silicio.
15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el componente disolvente se selecciona entre el grupo que consiste en un haluro líquido, un haluro gaseoso, dióxido de carbono líquido, dióxido de carbono gaseoso, nitrógeno gaseoso y argón gaseoso.
16. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que el componente disolvente es cloro líquido.
17. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las partículas de TiO_2 entran en contacto con el precursor de óxido metálico en un punto corriente abajo de la zona de reacción, en el que ha reaccionado al menos un 90% de TiCl_4 para formar partículas de TiO_2 o, en una realización, en el que ha reaccionado al menos un 95% de TiCl_4 para formar partículas de TiO_2 .
18. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que la cantidad de precursor de óxido metálico añadida corriente abajo de la zona de reacción produce TiO_2 con entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 10% de SiO_2 en peso del producto de TiO_2 o, en una realización, entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 5% de SiO_2 en peso del producto de TiO_2 .

19. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el revestimiento de óxido metálico tiene de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 10 nm de espesor o, en una realización, de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 6 nm de espesor.

5 20. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el tamaño de partícula de las partículas de TiO_2 está entre aproximadamente 100 nm y aproximadamente 300 nm.

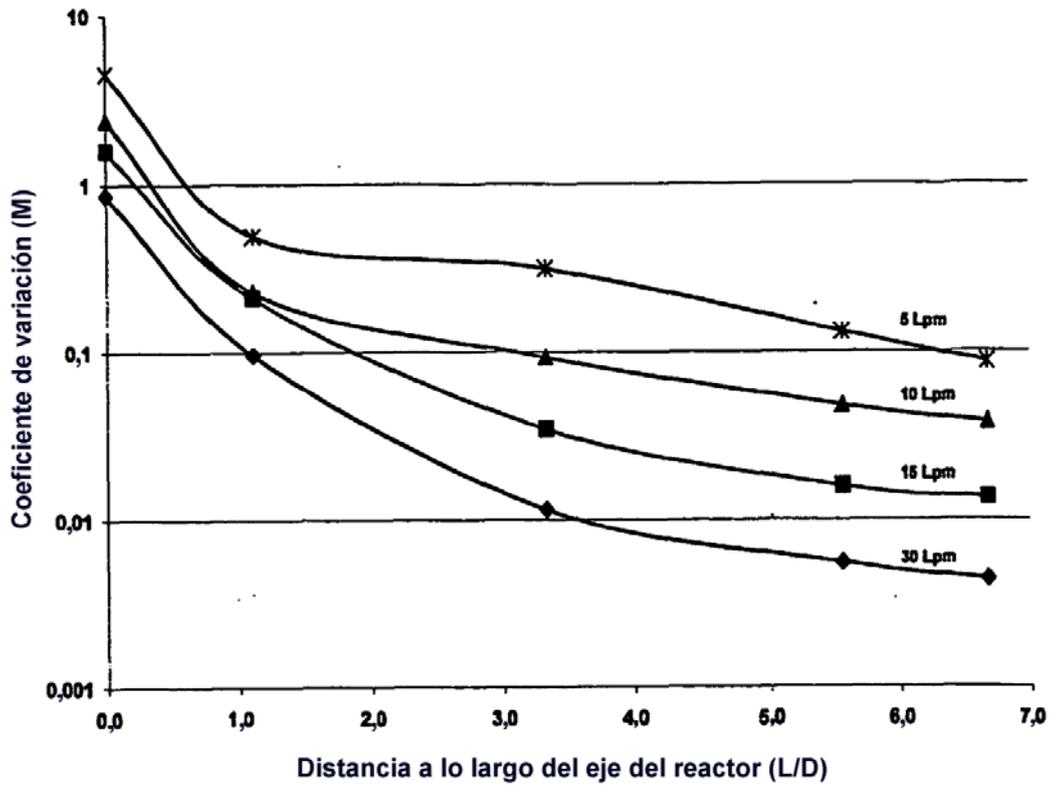


Figura 1

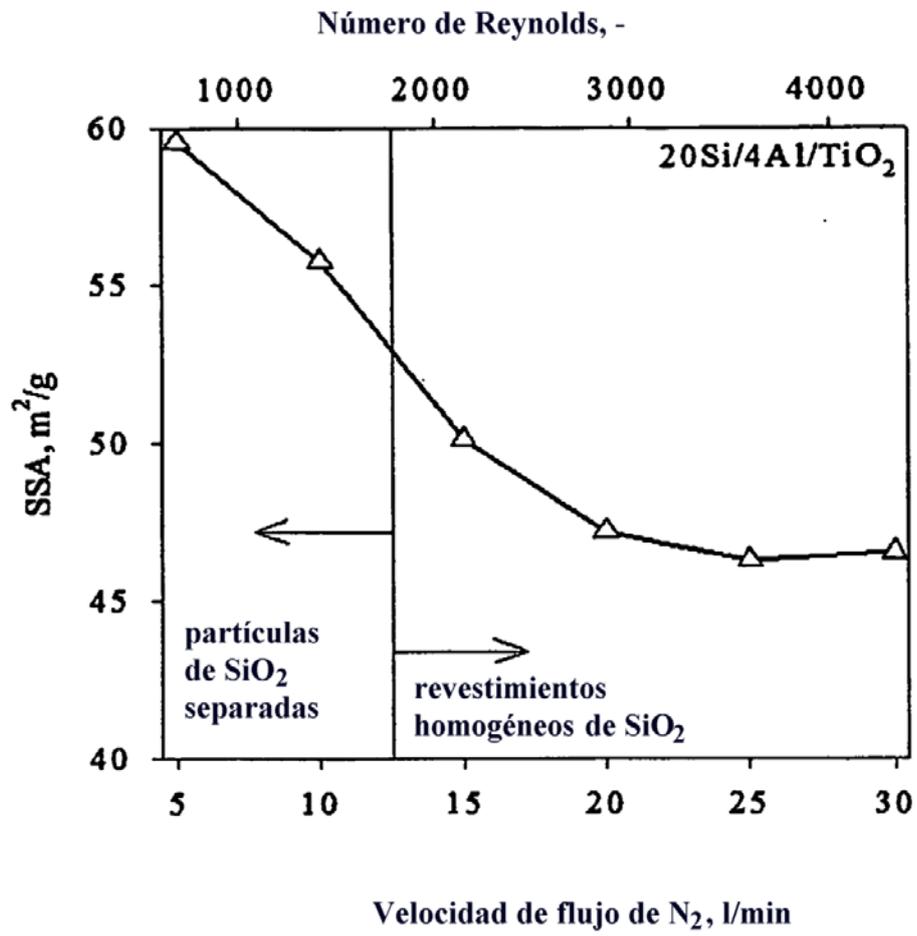


Figura 2

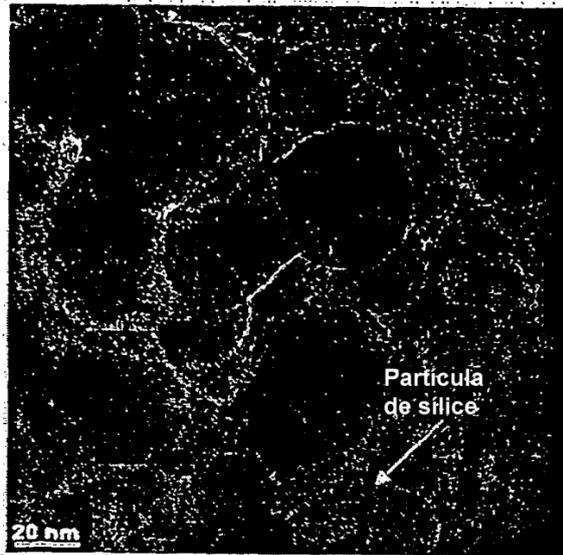


Figura 3

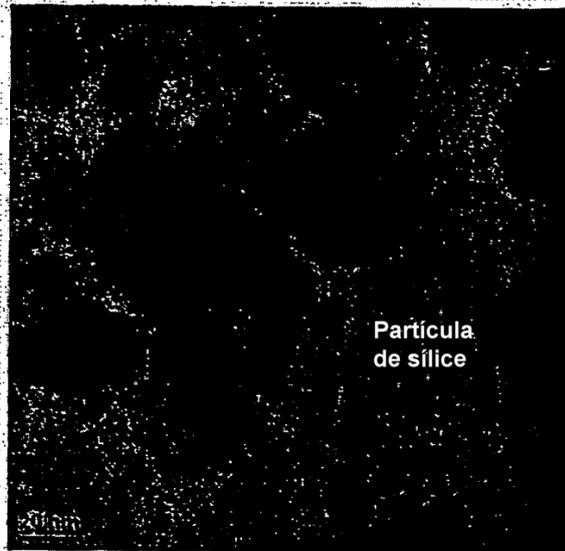


Figura 4



Figura 5