(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3631138号
(P3631138)
(45)発行日　平成17年3月23日(2005.3.23)　(24)登録日　平成16年12月24日(2004.12.24)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C09C 1/36	C09C 1/36
C01G 23/07	C01G 23/07
C09C 3/06	C09C 3/06

請求項の数 11　(全 12 頁)

(21)出願番号	特願2000-525490(P2000-525490)
(86)(22)出願日	平成10年12月21日(1998.12.21)
(65)公表番号	特表2001-527114(P2001-527114A)
(43)公表日	平成13年12月25日(2001.12.25)
(86)国際出願番号	PCT/US1998/027156
(87)国際公開番号	WO1999/032562
(87)国際公開日	平成11年7月1日(1999.7.1)
審査請求日	平成14年1月7日(2002.1.7)
(31)優先権主張番号	08/997,678
(32)優先日	平成9年12月23日(1997.12.23)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　１００７
(74)代理人　100077481
弁理士　谷　義一
(74)代理人　100088915
弁理士　阿部　和夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】含水酸化物コーティングを提供するための共酸化を用いた被覆ＴｉＯ２顔料の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

二酸化チタン顔料を製造するための方法であって、

ａ）気相の四塩化チタンと、ハロゲン化アルミニウムおよび酸素含有ガスとを、反応器中で９００℃から１６００℃の範囲の温度において反応させ、TiO_2粒子を含有するガスサスペンションを得る工程と、

ｂ）ハロゲン化ケイ素である第１の酸化物前駆体、およびホウ素、リン、ニオブ、ゲルマニウムおよびそれらの混合物の酸化物前駆体からなる群から選択される第２の酸化物前駆体、の少なくとも２種の酸化物前駆体と、前記ガスサスペンションとを接触させる工程と、

ｃ）前記ガスサスペンションを冷却し、シリカと、ホウ素、リン、ニオブ、ゲルマニウム、およびそれらの混合物の酸化物からなる群から選択される第２の酸化物とを含むコーティングを有するTiO_2粒子を含有する顔料を得る工程と、

を有することを特徴とする方法。

【請求項２】

前記ハロゲン化アルミニウムが$AlCl_3$であることを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記第２の酸化物前駆体がホウ素化合物であり、および前記方法によって製造された顔料がシリカと酸化ホウ素とを含むコーティングを有するTiO_2粒子を含有することを特徴

とする請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記コーティングが前記顔料の全重量を基準にして０．１から１０ｗｔ％のシリカと、全コーティング組成物を基準にして３から５０ｍｏｌ％の酸化ホウ素とを含有することを特徴とする請求項３に記載の方法。
【請求項５】
前記ホウ素化合物がBCl_3、BBr_3、BI_3およびこれらの混合物からなる群から選択されるハロゲン化ホウ素であることを特徴とする請求項３に記載の方法。
【請求項６】
前記第２の酸化物前駆体がリン化合物であり、および前記方法によって製造された顔料がシリカと酸化リンとを含むコーティングを有するTiO_2粒子を含有することを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記コーティングが前記顔料の全重量を基準にして０．１から１０ｗｔ％のシリカと、全コーティング組成物の重量を基準にして０．５から３０ｍｏｌ％の酸化リンとを含有することを特徴とする請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記リン化合物がPCl_3、$POCl_3$、$PHCl_2$、PCl_5およびこれらの混合物からなる群から選択されるハロゲン化リンであることを特徴とする請求項６に記載の方法。
【請求項９】
前記顔料が実質的にルチル結晶構造を有することを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
前記第２の酸化物前駆体がハロゲン化ケイ素の最初の添加とは別に、かつ先だって添加されることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項１１】
前記第２の酸化物前駆体がホウ素の酸化物前駆体であることを特徴とする請求項１０に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
（技術分野）
本発明は、$SiCl_4$などのハロゲン化ケイ素といった第１の酸化物前駆体と、少なくとも１種の第２の酸化物前駆体との両方を、TiO_2粒子を含有するガスサスペンションに添加する工程を含むTiO_2顔料の製造方法に関する。第２の酸化物は、ホウ素、リン、マグネシウム、ニオブ、ゲルマニウム、およびこれらの混合物の酸化物前駆体から選択される。
【０００２】
（関連技術の説明）
酸素含有ガスと四塩化チタン（$TiCl_4$）とを約９００℃から１６００℃の温度範囲において気相中で反応させる、二酸化チタン（TiO_2）顔料の製造方法が知られている。得られたTiO_2粒子の高温ガスサスペンションおよび遊離した塩素を、反応器から取り出し、次いで導管中で、すなわち送出導管（ｆｌｕｅ）中で急速に冷却されなければならない。それによって、望ましくないTiO_2粒子の成長を防止し、かつ粒子の凝集を最小限にする。
【０００３】
二酸化チタンは、白色顔料として幅広く使用されている。塗料などの多くの工業用途において、高い耐久性が要求され、耐久性とは天候、最も重要なのは直射日光の破壊効果に持ちこたえるための顔料の能力を意味する。TiO_2は感光性であり塗料系の分解を促進するので、TiO_2粒子に含水酸化物コーティングを塗布して耐久性を改善することができる。一般にTiO_2粒子の表面の含水酸化物コーティングは、湿潤薬品法（ｗｅｔ　ｃｈｅｍｉｃａｌ　ｍｅｔｈｏｄｓ）によって調製される。これらは、溶液からのシリカ、ア

ルミナ、ジルコニアなどの含水酸化物の沈殿を伴う。これらの方法は、TiO_2粒子表面に多少耐久性のあるコーティングを提供する一方で、それらは多くの場合、不均一、かつ小穴の多いコーティングを生じる。また、これらの方法は多くの場合、確実に全ての粒子が被覆されるように、湿潤被覆法に先だって顔料を粉砕して軟質の凝集物を分割する必要もある。この方法に関する他の問題は、光沢の低い被覆TiO_2が提供される傾向にあることである。さらに、これらの方法は、時間の浪費、多くの場合において複雑な操作、および廃液の発生量に関する装置の実質的な改良を必要とする。

【０００４】

したがって、密集して均一なコーティングを持つ粒子を有する、耐久性のあるTiO_2顔料を製造する方法を備えることが望ましい。被覆工程に携わる装置の費用を減少する一方で、廃液を最小にすることも望ましい。被覆されていない粒子は、いずれも耐久性が著しく低い顔料を生じるおそれがあるので、高い割合のTiO_2粒子がそのような工程によって被覆されることが望ましい。本発明はそのような方法を提供するものである。

【０００５】

Ｇｏｎｚａｌｅｚによる米国特許第５，５６２，７６４号では、TiO_2の製造方法を開示しており、その方法では、酸素含有ガスと$TiCl_4$とを最初に接触する部分の下流で揮発性シリコン化合物を添加し、実質的にアナターゼを含まない、シリカ含有TiO_2顔料を製造する。TiO_2生成物は減少した粒径および凝集を有する。

【０００６】

ＫｏｄａｓによるＷＯ９６／３６４４１では、反応器中でTiO_2粒子を形成するためのチタン化合物の酸化を行う工程と、それに続いて、少なくとも１種の金属コーティング前駆体を反応器へ導入する工程と、TiO_2顔料粒子の表面に金属酸化物コーティングを形成するための前駆体の酸化を行う工程と、を有する被覆TiO_2顔料の製造方法を開示している。金属酸化物は、SiO_2、Al_2O_3、ZrO_2およびそれらの混合物から選択される。

【０００７】

ＡｌｌｅｎおよびＧｅｒｇｅｌｙらによる、１９９６年１２月１１日に出願され、現在は特許になった、同時係属および同時譲渡の米国特許出願第０８／７６４４１４号では、ルチルTiO_2の製造方法を開示している。この方法は、TiO_2粒子のサスペンションを製造するためにアルミニウム化合物の存在下で$TiCl_4$を酸化すること、次いでB_2O_3を含有するTiO_2顔料を得るためにTiO_2粒子およびホウ素化合物と接触させることが含まれる。TiO_2生成物は、通常のルチルTiO_2顔料よりも、粒径および凝集が減少しており、また、摩耗がより少なくなっている。

【０００８】

Ｇｌａｅｓｅｒによる米国特許４，２１４，９１３号は、ルチルTiO_2の製造方法を開示しており、該方法は、$AlCl_3$の存在下における$TiCl_4$の酸化と、少なくとも８０％の$TiCl_4$がTiO_2に転換されたポイントにおける前記酸化へのPCl_3添加とを含む。TiO_2生成物は、紙およびボードの用途に使用するためのスラリーを調製するのに直接使用できる状態で提供される。被覆に使用するために、TiO_2は湿潤処理された状態にされる。

【０００９】

ＡｎｇｅｒｍａｎおよびＭｏｏｒｅらによる米国特許第３，８５６，９２９号は、アナターゼTiO_2の製造方法を開示しており、この方法は、ハロゲン化リンとハロゲン化ケイ素の存在下における$TiCl_4$の酸化を含む。ハロゲン化ケイ素とハロゲン化リンとを組み合わせて添加することは、アナターゼTiO_2の形成を促進する点で、いずれかのハロゲン化物だけの場合よりもより効果的である。

【００１０】

耐久性および光沢を有する実質的なルチルTiO_2顔料を提供する必要がある。また、TiO_2粒子の表面にコーティングを得るために使用される慣用の湿潤処理法に関連する問題を減少または無くす必要もある。

【００１１】
本発明は、前述の要望に見合うものである。
【００１２】
（発明の要旨）
本発明は二酸化チタン顔料を製造するための方法を提供するものであり、該方法は、
ａ）気相の四塩化チタンと、ハロゲン化アルミニウムおよび酸素含有ガスとを、反応器中で９００℃から１６００℃の範囲の温度において反応させ、TiO_2粒子を含有するガスサスペンションを得る工程と、
ｂ）ハロゲン化ケイ素である第１の酸化物前駆体、およびホウ素、リン、マグネシウム、ニオブ、ゲルマニウムおよびそれらの混合物からなる群から選択される第２の酸化物前駆体、の少なくとも２種の酸化物前駆体と、前記ガスサスペンションとを接触させる工程と、
ｃ）前記ガスサスペンションを冷却し、シリカと、ホウ素、リン、マグネシウム、ニオブ、ゲルマニウム、およびそれらの混合物からなる群から選択される第２の酸化物とを含むコーティングを有するTiO_2粒子を含有する顔料を供給する工程と、
を有する。
【００１３】
得られたTiO_2顔料は、実質的にルチル形状である。好ましくは、ハロゲン化アルミニウムが$AlCl_3$、$AlBr_3$、AlI_3およびそれらの混合物からなる群から選択され、より好ましくは、ハロゲン化アルミニウムが$AlCl_3$である。$AlCl_3$は、全顔料重量を基準にして約０．５から約１０重量％のAl_2O_3を供給するのに十分な量で添加される。
【００１４】
好ましくは、二酸化チタン顔料は、０．１から１０ｗｔ％のシリカ（全顔料重量を基準）と、０．５ｍｏｌ％から５０ｍｏｌ％の第２の酸化物（コーティング組成物の全重量を基準）とを含む。好ましくは、第２の酸化物が酸化ホウ素または酸化リンである。
【００１５】
第２の酸化物が酸化ホウ素である場合、酸化物前駆体が好ましくはBCl_3、BBr_3、BI_3、およびそれらの混合物からなる群から選択されるハロゲン化ホウ素であり、より好ましくはハロゲン化ホウ素がBCl_3である。酸化ホウ素の前駆体は、B_2O_3として計算される約３ｍｏｌ％から５０ｍｏｌ％のホウ素（コーティング組成物の全重量を基準）を供給できるように十分な量で添加されることが望ましい。好ましくは、ホウ素化合物がB_2O_3として約６ｍｏｌ％から２０ｍｏｌ％のホウ素（コーティング組成物の全重量を基準）を供給できるように十分な量で添加される。
【００１６】
第２の酸化物が酸化リンである場合、好ましくは酸化前駆体が塩化リンまたはオキシ塩化リンなどのハロゲン化リンであるが、五臭化リンまたはオキシ臭化リン（ｐｈｏｓｐｈｏｒｕｓ　ｏｘｙｂｒｏｍｉｄｅ）などの他のハロゲン化リンもまた好ましい。特に有効なハロゲン化リンは、三塩化リン、二塩化リン、オキシ塩化リン、五塩化リン、およびそれらの混合物からなる群から選択され、より好適にはハロゲン化リンがPCl_3である。酸化リン前駆体は、P_2O_5として計算される０．５ｍｏｌ％から３０ｍｏｌ％のリン（コーティング組成物の全重量を基準）を供給できるように十分な量で添加されることが望ましい。好適には、リンはP_2O_5として１ｍｏｌ％から１５ｍｏｌ％のリン（コーティング組成物の全重量を基準）を供給できるように十分な量で添加される。
【００１７】
ハロゲン化ケイ素と第２の酸化物前駆体は、TiO_2粒子のガスサスペンション、好ましくは導管または送出導管に添加され、そこには冷却の間に送出導管の内側にTiO_2が堆積するのを最小限にするように、スカーリング粒子またはスクラブが添加される。
【００１８】
冷却されたTiO_2顔料は、シリカと、ホウ素、リン、マグネシウム、ニオブ、ゲルマニ

ウム、およびそれらの混合物からなる群から選択される第２の酸化物とを含有するコーティングを有するものであり、回収し、そして媒体または流体エネルギーミリングなどのミリングにかけることが望ましい。

【００１９】

（発明の詳細な説明）

本発明は、二酸化チタン（TiO_2）顔料の製造方法を提供するものであり、かかる顔料は、シリカと、ホウ素、リン、マグネシウム、ニオブ、ゲルマニウム、およびそれらの混合物からなる群から選択される第２の酸化物とを含むコーティングを有する。得られるTiO_2顔料は実質的にルチル形状である。

【００２０】

本発明の方法は、気相の四塩化チタン（例えば、$TiCl_4$）をハロゲン化アルミニウムおよび酸素含有ガスと反応器中で９００℃から１６００℃の範囲の温度において反応させ、TiO_2粒子を含有するガスサスペンションを得る工程と、ハロゲン化ケイ素である第１の酸化物前駆体およびプロセス条件の下で酸化物を形成するホウ素、リン、マグネシウム、ニオブ、ゲルマニウム、およびそれらの混合物の酸化物前駆体からなる群から選択される第２の酸化物前駆体と、TiO_2粒子を含有するガスサスペンションとを接触させる工程とを伴う。本明細書中で使用されるように「第１の酸化物前駆体」という用語は、第１の酸化物前駆体、すなわちハロゲン化ケイ素が「第２の酸化物前駆体」から区別されることを意味する。しかし、ハロゲン化ケイ素を第２の酸化物前駆体より前に、すなわち上流で、ガスサスペンションに添加する必要があるという意味に解釈すべきではない。ハロゲン化ケイ素と第２の酸化物前駆体を同じポイントまたは違うポイントで別々に添加しても良く、またはTiO_2粒子のガスサスペンションに混合物として組み合わせてまたは予備混合して添加しても良い。以下、この方法を詳細に説明する。

【００２１】

四塩化チタン、特に$TiCl_4$の気相酸化によるTiO_2顔料の製造は公知であり、Ｓｃｈａｕｍａｎｎによる米国特許２，４８８，４３９号およびＫｒｃｈｍａらによる米国特許第２，５５９，６３８号に開示されている。四塩化チタンの気相酸化によるTiO_2顔料の製造において、四塩化チタン（$TiCl_4$）、四臭化チタン（$TiBr_4$）、および／または四沃化チタン（TiI_4）を使用できるが、$TiCl_4$を使用することが好ましい。最初に$TiCl_4$を蒸発処理（ｅｖａｐｏｒａｔｅ）し、約３００℃から約６５０℃の温度まで予熱して、反応容器の反応領域に導入する。反応容器の反応ゾーンへの導入に先だって、約０．５重量％から約１０重量％のAl_2O_3、好適には約０．５重量％から約５重量％、より好適には約０．５重量％から約２重量％のAl_2O_3（全顔料重量を基準）を供給するのに十分な量のハロゲン化アルミニウムに$TiCl_4$を完全に混合する。適当なハロゲン化アルミニウムとしては、例えば、$AlCl_3$、$AlBr_3$、および／またはAlI_3が挙げられる。好ましくは、米国特許第２，５５９，６３８号に開示されたように、$AlCl_3$を本発明の方法に使用する。

【００２２】

酸素含有ガスを、少なくとも１２００℃まで予熱し、次いで、この酸素含有ガスを$TiCl_4$供給流の入口とは別の入口から反応領域に連続的に導入する。「反応領域」という用語は、反応物の実質的な反応が生じる場所の反応器の全長を意味する。気相の$TiCl_4$およびO_2との反応は極めて速く、TiO_2粒子を含み、かつ塩素を含まない高温ガスサスペンションとなる。この反応段階は、短時間のうちにTiO_2粒子の成長が続いて起こる。必要に応じて、酸素含有ガスは核剤（ｎｕｃｌｅａｎｔ）を含有する。「核剤」とは、Ｌｅｗｉｓらによる米国特許第３，２０８，８６６号およびＡｌｌｅｎらによる米国特許第５，２０１，９４９号に開示されたように、顔料の粒径を減少することができる任意の物質を意味するものでこの物質としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウムなどの金属、酸化物、塩あるいは他の化合物が挙げられる。特に好適な核剤はＣｓＣｌおよびＫＣｌである。

【００２３】

TiO_2粒子を含有する高温ガスサスペンションを、次いで急速に冷却することにより、望ましくない粒径の成長を防止する。高温ガスサスペンションの冷却は、当業界で周知の方法によって実施してもよい。これらの方法は、一般的に、ガスサスペンションに比較して比較的冷たい壁を有する冷却導管（送出導管）に高温ガスサスペンションを通過させることを伴う。顆粒のスカーリング粒子（スクラブ）、例えば、か焼TiO_2、NaCl、KCl、サンド、およびこれらの混合物を送出導管に添加することで、送出導管の内壁にTiO_2粒子の堆積物の形成を減少させることができる。この冷却段階は、Rickによる米国特許第２，７２１，６２６号、Nerlingerによる米国特許第３，５１１，３０８号、Rahnらによる米国特許第３，４７５，２５８号および１９９６年８月２６日に出願され、同時係属され、同時譲渡されたDiemerらによる米国特許出願第０８／７０３３０３号に、より詳細に記載されている。

【００２４】

本発明を実施する際に、ハロゲン化ケイ素および第２の酸化物前駆体を$TiCl_4$気流の下流で添加する。ハロゲン化ケイ素および第２の酸化物前駆体の厳密な添加ポイントは、反応器のデザイン、流速、温度、圧力および生成速度に依存するであろう。例えば、$TiCl_4$と酸素含有ガスとを最初に接触させるところよりも下流にある１以上のポイントでハロゲン化ケイ素および第２の酸化物前駆体を添加してもよい。特に、ハロゲン化ケイ素と第２の酸化物前駆体とが添加されたポイントまたは複数のポイントにおける反応物質の温度は、Santosによる米国特許第３，５０５，０９１号に記載されているように、約５００℃から約１６００℃、好ましくは約１０００℃から約１６００℃の範囲、また圧力は、約常圧から約１００psig、好ましくは少なくとも２０psigである。反応器における温度プロフィールは、ハロゲン化ケイ素と第２の酸化物前駆体とが適切に添加されるポイントを選択する際の指針となることは、当業者によって理解されるであろう。

【００２５】

ハロゲン化ケイ素および第２の酸化物前駆体をTiO_2粒子のガスサスペンションに別々にまたは組み合わせて添加してよい。別々に添加する場合、$TiCl_4$と酸素含有ガスとを最初に接触させるところから下流の異なるポイントでハロゲン化ケイ素および第２の酸化物前駆体を添加する。好ましくは、ハロゲン化ケイ素と第２の酸化物前駆体（例えば、H_3BO_3またはBCl_3）とを、別々に添加する場合、第２の酸化物前駆体の少なくとも最初の添加は、ハロゲン化ケイ素を最初に添加するポイントより前、すなわち上流側で行われる。

【００２６】

ハロゲン化ケイ素と第２の酸化物前駆体（例えば、PCl_3）とを組み合わされて添加する場合は、それらを予備混合し、次いで$TiCl_4$と酸素含有ガスとを最初に接触させるところから下流の１つ以上のポイントで添加し、TiO_2粒子のガスサスペンションを形成する。あるいは、ハロゲン化ケイ素と第２の酸化物前駆体を、予備混合することなく組み合わせてTiO_2のガスサスペンションに添加してもよい。例えば、ハロゲン化ケイ素および第２の酸化物前駆体を、個々の供給システムから供給し、さらに同じポイントを通してTiO_2粒子のガスサスペンションに供給してもよい。好ましくは、組み合わせて添加し、かつ同じ供給ポイントを通して供給する場合は、ハロゲン化ケイ素と第２の酸化物前駆体の予備混合がない。

【００２７】

適当なハロゲン化ケイ素としては、例えば$SiCl_4$、$SiBr_4$、およびSiI_4が挙げられ、好ましくは$SiCl_4$である。蒸気または液体のいずれかとして$SiCl_4$を導入することができる。多くの場合、ハロゲン化ケイ素は０．１ｗｔ％から１０ｗｔ％のシリカ、好ましくは０．５から６ｗｔ％のシリカ（TiO_2顔料の全重量を基準）を供給するのに十分な量で添加される。

【００２８】

第２の酸化物前駆体は、ホウ素、リン、マグネシウム、ニオブ、ゲルマニウム、およびそれらの混合物の酸化物前駆体であってよい。「酸化物前駆体」とは、第２の化合物がこの

工程において存在する条件下で酸化物を形成するものを意味する。一般的に、第２の酸化物前駆体は、ハロゲン化物または他の揮発性化合物である。好ましくは、第２の酸化物前駆体は、ホウ素またはリン化合物である。

【００２９】

例えば、酸化ホウ素の適当な前駆体は、ハロゲン化ホウ素（例えば、BCl_3、BBr_3、およびBI_3であり、好適にはBCl_3である）、揮発性のホウ素有機化合物（例えば、ホウ酸トリメチル、水素化ホウ素）、および低融点ホウ素化合物（ホウ酸）が含まれる。一般に、プロセス温度で液体の酸化ホウ素に転換されるホウ素化合物が適当な前駆体になり得る。好適には、四塩化ホウ素またはホウ酸を使用する。第２の酸化物前駆体がホウ素化合物である場合、B_2O_3として計算される３ｍｏｌ％から５０ｍｏｌ％のホウ素（コーティング組成物の全重量を基準）、好適にはB_2O_3として約６ｍｏｌ％から２０ｍｏｌ％のホウ素（コーティング組成物の全重量を基準）を供給するのに十分な量で多くの場合添加される。

【００３０】

酸化リンの適当な前駆体は、ハロゲン化リンおよびオキシハロゲン化リン、好適には塩化リンおよびオキシ塩化リンであるが、臭化リンおよびオキシ臭化リンを使用することもできる。好適には、酸化リン前駆体は、三塩化リン、オキシ塩化リン、二塩化リン、または五塩化リンである。最も好適には三塩化リンである。第２の酸化物前駆体がハロゲン化リンなどのリン化合物である場合、P_2O_5として計算される０．５ｍｏｌ％から３０ｍｏｌ％のリン、好適にはP_2O_5として１ｍｏｌ％から１５ｍｏｌ％のリン（コーティング組成物の全重量を基準）を供給するのに十分な量で多くの場合添加される。

【００３１】

好適な実施態様では、$SiCl_4$および酸化物前駆体を導管または送出導管の下流に添加する。そこには、送出導管内部でのTiO_2の堆積を最小限にするためにスカーリング粒子またはスクラブが添加されている。これらは、Ｒｉｃｋによる米国特許第２，７２１，６２６号により詳細に記載されたとおりである。この態様において、$SiCl_4$および第２の酸化物前駆体（例えばBCl_3またはPCl_3）を下流で単独で添加するか、またはスクラブが送出導管に導入される同じポイントで添加することができる。しかし、本発明を実施するうえでスクラブの添加は任意である。

【００３２】

理論によって結びつけられているものではないが、第２の酸化物前駆体は、シリカの融点改質剤として作用し、その際シリカの融点が減少し、そしてシリカはTiO_2粒子の表面により均一に堆積することが可能であることが提唱されている。さらに、第２の酸化物前駆体がハロゲン化ケイ素に先だって別々に添加される場合、第２の酸化物前駆体はTiO_2粒子表面にコーティングを形成することができる。ハロゲン化ケイ素の添加において、第２の酸化物前駆体は結合層として作用し、TiO_2 粒子表面に対するシリカの均一な堆積を促進する。

【００３３】

ハロゲン化ケイ素と第２の酸化物前記体は酸化して、そして第２の酸化物を包含するシリカのコーティングとしてTiO_2粒子の表面に導入されるようになる。反応物気流の混合の結果として、$TiCl_4$、$AlCl_3$、$SiCl_4$および第２の酸化物前駆体の酸化が実質的に完了するが、温度および熱化学平衡によって転換に制限が加わる。TiO_2の固体粒子が形成する。塩素および他のガスの混合物に、TiO_2粒子のサスペンションを含む反応生成物は、１２００℃をかなり超える温度で反応領域から運ばれ、そして上述のような送出導管による高速冷却または他の慣用法にかけられる。

【００３４】

TiO_2顔料は、サイクロニックまたは静電気の分離媒体、多孔質媒体濾過などの慣用の分離処理によって冷却された反応生成物から回収される。所望レベルの凝集物を得るために、回収されたTiO_2顔料を湿潤処理、ミリング、グレインディングまたは粉砕処理にかけてもよい、。本発明にもとづくシリカおよび第２の酸化物の添加によって、耐久性の

あるＴｉＯ$_2$顔料が得られ、その一方で後の湿潤処理工程において添加されるシリカの量を減少または無くすことが融通性をもって行われることが理解されよう。必要に応じて湿潤処理を用いてもよく、さらに際立った耐久性を有する顔料が得られることが理解できよう。

【００３５】

一般に本発明の目的は、以下に挙げるいくつかの利点を提供することである：

１）湿潤処理法の本来の欠点を有する湿潤処理法を必要としない被覆ＴｉＯ$_2$顔料。

２）ＴｉＯ$_2$粒子の粗分画の減少（すなわち、０．６μｍを上回る直径を有するＴｉＯ$_2$粒子の重量パーセントの減少）、およびより優れた顔料のカーボンブラックの落ち着いた色（ＣＢＵ）。

３）優れた光沢を有する被覆ＴｉＯ$_2$顔料。

４）実質的にルチル形状であるＴｉＯ$_2$顔料。

５）ＴｉＯ$_2$粒子のより均一なコーティング、すなわち、得られるＴｉＯ$_2$粒子の周りにむらの無いコーティングの厚さ、共に湿潤処理法から得られるよりもより少ないシリカデブリ。

【００３６】

本発明の方法は、シリカと第２の酸化物とを含むコーティングを有するＴｉＯ$_2$粒子とからなり、前記第２の酸化物がホウ素、リン、マグネシウム、ニオブ、ゲルマニウムおよびそれらの混合物からなる群から選択される、二酸化チタン顔料を提供することである。驚くべきことに、本発明の方法によって第２の酸化物を混入したシリカからなる均一なコーティングを有するＴｉＯ$_2$顔料が得られる。「均一なコーティング」とは、コーティングの厚さが、得られる粒子の周りに概してむらの無いことを意味する。粒子表面のコーティングの厚さは、異なる粒子表面のコーティングの厚さと僅かに異なってもよい。

【００３７】

さらに、ハロゲン化ケイ素と共に第２の酸化物前駆体を使用することによって、第２の酸化物なしで同様にシリカを充填させた場合に生じるよりも、より多くの割合の粒子がシリカによって被覆される。図２に示したように、好適な態様において、ハロゲン化ケイ素と第２の酸化物とを使用する本発明の方法によって製造された二酸化チタン顔料は、２．５ｗｔ％のシリカ充填で被覆された約９０重量％の粒子（全顔料の重量基準）を有する。比較において、図４に示したように、第２の酸化物前駆体の存在なしに、２．５ｗｔ％の同一のシリカ充填で約５０重量％の粒子（全顔料の重量基準）が被覆される。

【００３８】

本発明は、以下の試験方法を使用する以下の実施例によってさらに例示されるが、これらの実施例は本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。

【００３９】

試験方法

ＣＡＣ試験

触媒活性係数（ＣＡＣ）は、金属鉛への炭酸鉛のＴｉＯ$_2$で触媒される還元を基準にした試験において、ＴｉＯ$_2$顔料の紫外線反応性に基づいた耐久性の測定である。有機媒体中で耐久性のないＴｉＯ$_2$および炭酸鉛のエアーシールされたディスパージョンは、紫外線光に曝されることにより白色から大部分が黒色に変わる。耐久性のあるＴｉＯ$_2$顔料によってペーストが明るい灰色に変わる。塩基性の炭酸鉛、グリセロール、ヒュームドシリカおよびＴｉＯ$_2$顔料からなるペーストの１滴を、２枚のガラス顕微鏡スライドの間に置き、そして約５時間にわたって紫外線光に曝らす。それらのスライドの暗さをクロマチップと比較し、そしてＣＡＣ値を決定する。このＣＡＣ値は、耐久性の増加にしたがって減少する。すなわち、低いＣＡＣ値は、より優れた耐久性を意味する。ＣＡＣは、Ｊ．Ｂｒａｕｎによる「ＴｉＯ$_2$’ｓ Ｃｏｎｔｒｉｂｕｔｉｏｎ ｔｏ ｔｈｅ Ｄｕｒａｂｉｌｉｔｙ ａｎｄ Ｄｅｇｒａｄａｔｉｏｎ ｏｆ Ｐａｉｎｔ Ｆｉｌｍ ＩＩ．Ｐｒｅｄｉｃｔｉｏｎ ｏｆ Ｃａｔａｌｙｔｉｃ Ａｃｔｉｖｉｔｙ」、ｖｏｌ６２、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃｏａｔｉｎｇ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ、ｐｐ３７－４２（１９９０）

により詳細に記載されている。

【００４０】

顕微鏡

高分解－透過電子顕微鏡（ＨＲ－ＴＥＭ）を用いてコーティングの厚さ、コーティングの均一性、および被覆された粒子のフラクションを決定した。ＨＲ－ＴＥＭは３次元の粒子の２次元投影である。コーティング範囲および全ての側面（上部および底部を含む）に対するコーティングをサンプルの傾斜によって検討した。１０００個の粒子の最小母集団は、サンプルの顕微鏡写真から測定した。ヒストグラムのための標準的な手法を利用した。

【００４１】

実施例

（比較実施例Ａ）

塩素法によって製造された基体TiO_2を回転か焼器に供給し、次いで６００～１０００℃で約８時間にわたってか焼した。３９グラムのか焼TiO_2を流動床反応器に充填した。反応器の温度を１５℃／分で９３０℃まで上昇させた。TiO_2を流動化させるために、酸素を２．８リットル／分の割合で反応器に導入した。３０ｍｏｌ％の$SiCl_4$を含有するアルゴンを、流動化床に差し込んだガス入口管を介して反応器全体に、０．５リットル／分の割合で２分間にわたって導入した。TiO_2を反応器中で８分間にわたって硬化させた。反応器を閉じ、反応器中の生成物を室温まで冷却した。生成物のシリカ含有量は４ｗｔ％だった。

【００４２】

（実施例１）

２８グラムのか焼TiO_2を比較実施例Ａで記述したようにして製造し、流動床反応器に充填した。温度を上昇させ、そして実施例１に記述したように床を流動化させた。１．１グラムのホウ酸（H_3BO_3）を、約５分間にわたって床の上部に添加した。$SiCl_4$を実施例１に記述したように床に添加し、そしてTiO_2を８時間にわたって反応器で硬化させた。実施例１のように生成物を回収した。生成物のシリカ含有量は１．９ｗｔ％であり、ホウ素含有量は６．９ｍｏｌ％であった。

【００４３】

比較実施例Ａおよび実施例１の生成物を、上述のＣＡＣ法を使用して耐久性を試験した。

【００４４】

表１

耐久性試験

実施例	CAC	Wt%SiO_2	mol%B_2O_3	ppmB
A	0.26	4.0	0.0	0
1	0.11	1.9	6.9	500

【００４５】

表１から明らかなように、B_2O_3およびSiO_2の両方を混入する実施例では、比較実施例Ａを基準にするＣＡＣ試験によって測定されたように、耐久性の改善が示された。

【００４６】

（実施例２）

塩素法によって製造された非被覆かつ色素性のTiO_2粒子のガスサスペンションを、スクリューフィーダーを使用して１０００℃および流速０．５０グラム／分で石英管に供給した。$SiCl_4$およびPCl_3の蒸気混合物を、TiO_2の流れに対する対向流の空気によって供給し、２．５６ｗｔ％のSiO_2（顔料の全重量基準）と１．９ｍｏｌ％のP_2O_5（０．１２ｗｔ％）（全コーティング組成物を基準）とからなる３ｎｍの均一なコーティングを有するTiO_2顔料を得た。図１に示したように、各々のTiO_2粒子はシリカと酸化リンとを含む実質的に均一なコーティングを有する。図２のヒストグラムに示したように、図１における被覆されたTiO_2粒子の割合は、多くの領域から得た約１０００個のTiO_2粒子について行った測定を基準にして、約９０％である。

【００４７】

（比較実施例Ｂ）
$TiCl_4$の供給物を、全顔料の重量基準で１ｗｔ％のAl_2O_3を供給するのに十分な量の$AlCl_3$とまんべんなく予備混合した。$TiCl_4$供給物は、水分を蒸発させ、４２５℃まで予熱し、そしてTiO_2顔料生成物の４．５トン／時間の生成速度に相当する割合で反応領域に導入した。同時に、予熱した酸素を、$TiCl_4$入口に隣接した別の入口を通して連続的に導入した。水に溶解した痕跡量のＫＣｌを酸素気流に添加した。これは英国特許第９２２，６７１号および米国特許第３，２０８，８６６号において開示されたとおりである。$SiCl_4$は、全顔料の重量を基準として２．５ｗｔ％のSiO_2の充填を提供するのに十分な速度および量で、スクラブとして同じポイントで５フィート（１．５メートル）下流（または$TiCl_4$と酸素とを最初に接触させるポイントから約０．０２～０．０４秒）の位置において、微細分散された液体として反応器に供給される。$TiCl_4$温度は４２５℃であり、そして酸素温度は１５９５℃であった。$SiCl_4$注入ポイントにおける反応物の推定温度は、約５０ｐｓｉｇでの反応領域に関し約１４００から１５００℃であった。図３に示したように、各々のTiO_2粒子は、０から１０ｎｍの範囲の厚さを有する実質的に均一でないコーティングを有する。図４のヒストグラムで示したように、被覆された図３のTiO_2粒子の割合は、多くの領域からのおよそ１０００個のTiO_2粒子について行った測定を基準にして、およそ５０％であった。また、シリカの粒子はデブリとして見出せなかった。

【図面の簡単な説明】

【図１】約３ナノメータ（ｎｍ）の実質的に均一なコーティングを各々有し、シリカと酸化リンとを含むTiO_2粒子を含有するTiO_2顔料の高倍率での透過電子顕微鏡写真である。

【図２】図１に示したサンプルの分析から得られたコーティングの厚さ分布のヒストグラムであり、約９０％のTiO_2粒子がシリカとハロゲン化リンとを含有するコーティングを有することを示している。このヒストグラムは、少なくとも１０００個の粒子の分析を基準にしている。

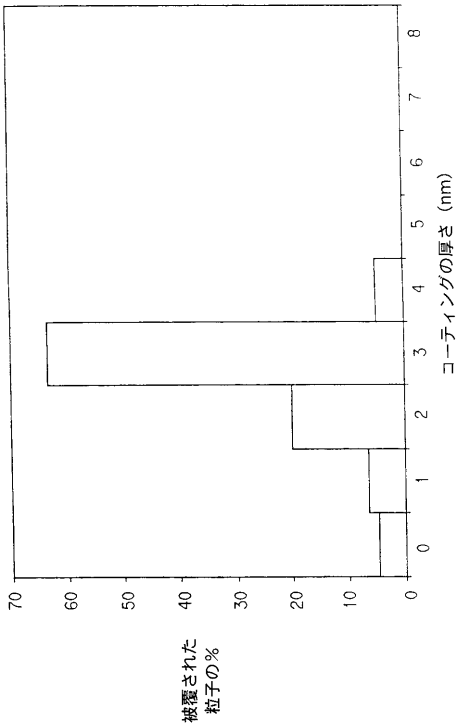
【図３】可変の厚さの実質的に不均一なコーティングを各々有し、シリカを含むTiO_2粒子を含有するTiO_2顔料の高倍率での透過電子顕微鏡写真である。

【図４】図３に示したサンプルの分析から得られたコーティングの厚さ分布のヒストグラムであり、約５０％のTiO_2粒子がコートされておらず、残りの粒子はシリカを含む、可変の厚さの不均一なコーティングを有する。このヒストグラムは少なくとも１０００個の粒子の分析を基準にしている。

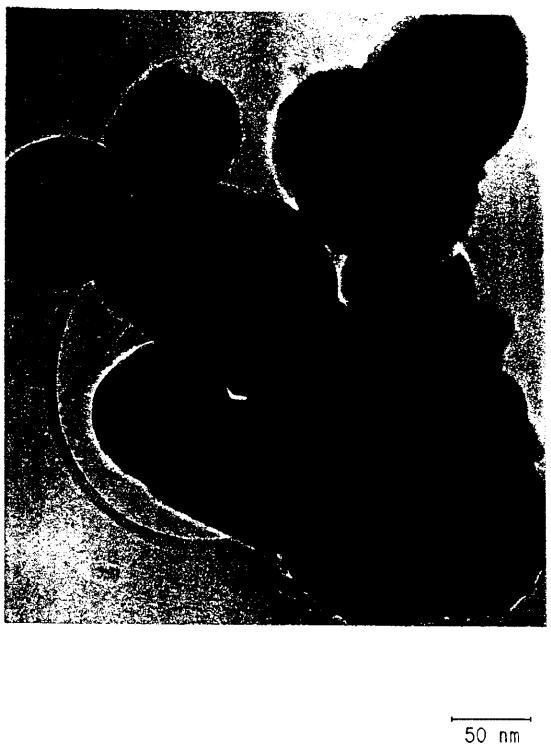
【図１】


E88212-NPD-422
50 nm

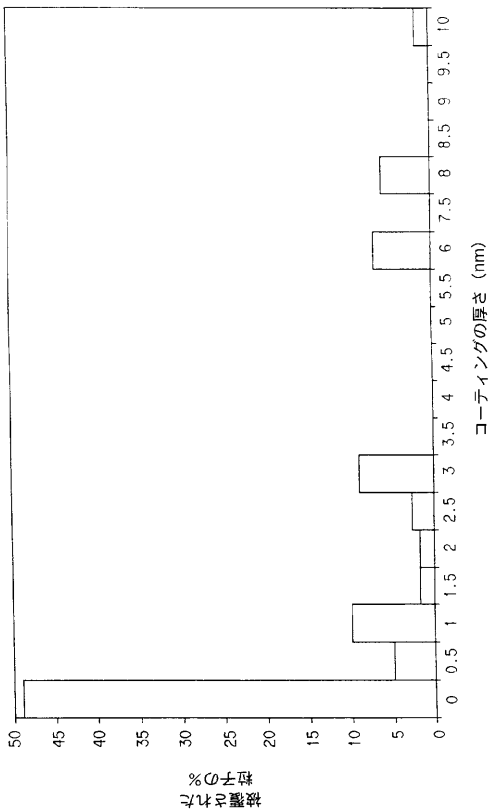
【図２】


コーティングの厚さ（nm）
0
1
2
3
4
5
6
7
8
被覆された粒子の%
70
60
50
40
30
20
10
0

【図３】


50 nm

【図４】


コーティングの厚さ（nm）
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
5.5
6
7.5
8
8.5
9
9.5
10
被覆された粒子の%
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0

フロントページの続き

(72)発明者　サブラマニアン　ナラヤナン　サンカラ
アメリカ合衆国　１９７０７　デラウェア州　ホッケシン　クリムソン　ドライブ　１１
(72)発明者　ガイ　プラティブハ　ラクスマン
アメリカ合衆国　１９８０３　デラウェア州　ウィルミントン　フォックスデイル　ロード　７１２
(72)発明者　ディーマー　ラッセル　バートラム　ジュニア
アメリカ合衆国　１９８０３　デラウェア州　ウィルミントン　マトソン　コート　６
(72)発明者　アレン　アルビン
アメリカ合衆国　１９７０３　デラウェア州　クレイモント　パークサイド　ブールバード　９１０
(72)発明者　ガーゲリー　ジョン　スティーブン
アメリカ合衆国　１９３１１　ペンシルベニア州　アボンデイル　ヒーリー　プレイス　２５

審査官　山田　泰之

(56)参考文献　特公昭４８－０１２８５３（ＪＰ，Ｂ１）
特表平０９－５１１９８５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09C 1/36
C01G 23/07
C09C 3/06