

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 642**

51 Int. Cl.:

C09C 1/36 (2006.01)
C01G 23/08 (2006.01)
C09D 7/61 (2008.01)
B02C 17/20 (2006.01)
B02C 21/00 (2006.01)
B02C 17/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2017** **PCT/EP2017/000077**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.08.2017** **WO17129356**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2017** **E 17704384 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2024** **EP 3408333**

54 Título: **Producción de pigmento de dióxido de titanio obtenido mediante el procedimiento del sulfato con una distribución estrecha del tamaño de las partículas**

30 Prioridad:

27.01.2016 EP 16000192

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.01.2025

73 Titular/es:

KRONOS INTERNATIONAL, INC. (100.00%)
Peschstrasse 5
51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

JURGENS, VOLKER;
BLUMEL, SIEGFRIED;
FRIEDRICH, JÖRG;
SCHMITT, VOLKER y
ABDIN, ACHIM

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 994 642 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

Producción de pigmento de dióxido de titanio obtenido mediante el procedimiento del sulfato con una distribución estrecha del tamaño de las partículas

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un pigmento de dióxido de titanio obtenible mediante el procedimiento del sulfato con una estrecha distribución del tamaño de las partículas.

Antecedentes tecnológicos de la invención

- 10 Pigmento de dióxido de titanio en la modificación de cristal de rutilo producido habitualmente mediante el procedimiento del cloruro o el procedimiento del sulfato. Las partículas de pigmento de dióxido de titanio rutilo obtenibles mediante el procedimiento del sulfato tienen generalmente una dureza menor en comparación con las partículas de pigmento de dióxido de titanio rutilo producidas mediante el procedimiento del cloruro. Por lo tanto, estas últimas son más adecuadas para su uso en tintas de impresión.

- 15 En la producción mediante el proceso del cloruro, la materia prima que contiene hierro y titanio se hace reaccionar con cloro, y el tetracloruro de titanio formado se oxida posteriormente a dióxido de titanio que es el denominado pigmento base de dióxido de titanio. En la producción mediante el proceso del sulfato, la materia prima que contiene hierro y titanio se libera en ácido sulfúrico concentrado para formar sulfato de titanilo. El sulfato de titanilo se hidroliza y calcina en un horno rotatorio para formar dióxido de titanio, el pigmento base de dióxido de titanio. El pigmento base de dióxido de titanio consiste en gran medida en aglomerados de partículas primarias, que tienen que desaglomerarse tanto como sea posible antes del procesamiento adicional. El pigmento base de dióxido de titanio obtenido mediante el
20 procedimiento del sulfato tiene usualmente una distribución del tamaño de las partículas más amplia en comparación con el pigmento base de dióxido de titanio obtenible mediante el procedimiento del cloruro. Para la desaglomeración, las partículas de pigmento de base de dióxido de titanio se suspenden posteriormente para formar una suspensión y se someten a molienda en húmedo, por ejemplo, en un molino de bolas con agitador. A continuación, las partículas se someten, dependiendo del campo de aplicación, a un tratamiento posterior inorgánico y/u orgánico.

- 25 Para el uso general en tintas y revestimientos de impresión, son de una importancia crítica en particular las propiedades ópticas, tales como la opacidad y el brillo. Dichas propiedades están esencialmente determinadas por la amplitud de la distribución del tamaño de las partículas. Las fracciones demasiado finas en la distribución del tamaño de las partículas afectan adversamente a la opacidad, mientras que las partículas gruesas reducen el brillo. Por lo tanto, se desea una distribución del tamaño de las partículas lo más estrecha posible, así como un tamaño de
30 partículas optimizado. El tamaño medio de partícula y la amplitud de la distribución del tamaño de las partículas pueden verse influenciados por el tipo de molienda en húmedo. Usualmente, la molienda en húmedo se realiza transportando la suspensión de partículas a través del molino de bolas con agitador en una etapa, que produce una distribución del tamaño de las partículas relativamente amplia. Además, sin embargo, se sabe que el transporte múltiple a través del molino de bolas con agitador ya sea en un ciclo, la denominada molienda en circuito, o en forma de varios lotes, la denominada molienda de múltiples etapas, da como resultado una distribución más estrecha del tamaño de las partículas.
35 Dicho procedimiento de molienda de múltiples etapas se divulga, por ejemplo, en el documento US5407464 A.

Sumario de la invención

- 40 La invención se plantea el problema de proporcionar un procedimiento mediante el cual se puedan proporcionar partículas de dióxido de titanio procedentes del procedimiento del sulfato con una estrecha distribución del tamaño de las partículas y una aptitud particular para el uso en revestimientos y, en particular, en tintas de impresión.

- El problema se resuelve mediante un procedimiento para la producción de un pigmento de dióxido de titanio, en el cual las partículas de dióxido de titanio obtenidas mediante el procedimiento del sulfato se muelen en una suspensión acuosa antes del tratamiento posterior, caracterizado por que la molienda en húmedo se realiza como molienda de
45 etapas en una cascada de al menos tres molinos de bolas con agitador y porque los medios de molienda del primer molino de bolas con agitador presentan un diámetro mayor y una densidad mayor que los de los medios de molienda del segundo o siguiente molino de bolas con agitador.

- Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un pigmento de dióxido de titanio, en el cual las partículas de dióxido de titanio obtenidas mediante el procedimiento del sulfato se muelen en una suspensión acuosa antes del tratamiento posterior, caracterizado por que la molienda en húmedo se
50 realiza como una molienda por etapas en una cascada de al menos tres molinos de bolas con agitador y porque los medios de molienda del primer molino de bolas con agitador tienen un diámetro mayor y una densidad mayor que los de los medios de molienda del segundo o posteriores molinos de bolas con agitador.

Otras realizaciones ventajosas de la invención están contenidas en las reivindicaciones dependientes.

Descripción de la invención

Estos y otros aspectos, características y ventajas de la invención se harán evidentes para el experto en la técnica a partir de un estudio de la siguiente descripción detallada y reivindicaciones. Cada característica de un aspecto de la invención también puede usarse en cualquier otro aspecto de la invención. Los intervalos numéricos indicados en la forma "de x a y" incluyen los valores mencionados y aquellos valores que se encuentran dentro del intervalo de la precisión de medición respectiva como es conocido por los expertos. Si se establecen varios intervalos numéricos preferidos en esta forma también se incluyen, por supuesto, todos los intervalos formados por una combinación de los diferentes puntos finales.

Según la experiencia, durante la molienda en húmedo de una suspensión de partículas de dióxido de titanio en un molino de bolas con agitador (en lo sucesivo también denominado molino de arena), los aglomerados de partículas se desaglomeran en gran medida y las partículas primarias se trituran adicionalmente en cierta medida. Existe una diferencia entre las partículas de dióxido de titanio obtenidas mediante el procedimiento del sulfato y las partículas de dióxido de titanio obtenidas mediante el procedimiento del cloruro, siendo las primeras partículas más fácilmente trituradas. En lo que sigue, el procesamiento en un molino de bolas con agitador se denomina "molienda" o "molienda en húmedo".

La presente invención parte de la experiencia de que la molienda de múltiples etapas proporciona una distribución de tiempos de residencia más estrecha para las partículas y, por lo tanto, una distribución del tamaño de las partículas más estrecha en comparación con la molienda en circuito en un molino de bolas con agitador. La invención se basa además en el reconocimiento de que la energía cinética de los medios de molienda que actúan sobre las partículas durante la molienda es una función del tamaño de los medios de molienda y de la densidad de los medios de molienda. Al mismo tiempo, el progreso de trituración es una función del número de contactos de medios de molienda/partícula, que aumenta a medida que se reduce el tamaño de los medios de molienda.

Según la invención, una suspensión de partículas de dióxido de titanio no molidas obtenida mediante el procedimiento del sulfato se somete, en la primera etapa, a molienda en húmedo en un molino de bolas con agitador con medios de molienda que tienen un diámetro mayor y una densidad mayor en comparación con los medios de molienda empleados en la segunda etapa o en las etapas posteriores. De esta manera, los medios de molienda en el molino agitador del segundo y de las etapas posteriores se adaptan al progreso de la trituración y la viscosidad consecuentemente decreciente de la suspensión de partículas, y por lo tanto se logra la optimización del aporte de energía. Al mismo tiempo, se minimiza el exceso de molienda de las partículas y la producción de una fracción fina indeseable ($< 0,2 \mu\text{m}$).

La molienda de múltiples etapas ofrece la oportunidad de emplear molinos montados horizontal o verticalmente. Los molinos de bolas con agitador cerrado montados horizontalmente pueden hacerse funcionar también con una viscosidad elevada de la suspensión con volúmenes de producción relativamente elevados, por ejemplo, con 15 a 18 m^3/h , en contraste con los molinos abiertos montados verticalmente. Por el contrario, los molinos abiertos verticales pueden hacerse funcionar normalmente sólo con un caudal de hasta aproximadamente 8 m^3/h .

Según la invención, se emplea una suspensión de partículas de pigmento base de dióxido de titanio derivadas del proceso del sulfato que aún no han sido tratadas posteriormente. En estado no molido, la suspensión de partículas presenta una proporción mayor de aglomerados y una viscosidad mayor.

En una realización particular de la invención, se emplea un pigmento base de dióxido de titanio que tiene un valor SC de $< 4,5$ antes de la molienda en húmedo según la invención. Según la invención, un "valor SC" designa el valor b^* negativo medido según la norma DIN 53165 como una colada azul de una composición de pintura que consiste en dióxido de titanio y una pasta negra (denominado ensayo MAB). Normalmente, el valor SC para pigmentos base de dióxido de titanio obtenidos mediante el procedimiento del sulfato es $> 4,5$, preferiblemente de 5 a 7. Un valor de SC más bajo de $< 4,5$ está asociado con una mayor dureza de las partículas y un mayor tamaño de partícula. En el procedimiento del sulfato se puede conseguir un valor SC $< 4,5$, por ejemplo, mediante tiempos de calcinación más largos o temperaturas de calcinación más altas.

Los medios de trituración empleados en la primera etapa son más grandes y tienen una densidad mayor que los usados en el segundo y posteriores etapas. Por ejemplo, en la primera etapa en el molino de bolas con agitador se emplean medios de molienda cerámicos, tales como medios de molienda de óxido de aluminio, silicato de circonio u óxido de circonio. Preferiblemente, los medios de molienda tienen un diámetro dentro del intervalo de 0,6 a 1,2 mm. La molienda de la primera etapa también se denomina premolienda.

En una realización preferida de la invención, la molienda de la primera etapa se realiza en un molino de bolas con agitador cerrado y, opcionalmente, montado horizontalmente (en lo sucesivo también denominado molino de arena). Preferiblemente, se añade adicionalmente a la suspensión un dispersante habitual, especialmente hexametáfosfato. Los dispersantes habituales son conocidos en la técnica.

En otra etapa (etapa adicional), preferiblemente posterior a la primera etapa (primera etapa), se emplean medios de molienda que tienen un tamaño más pequeño y una densidad más baja. Por ejemplo, la arena tiene una densidad menor en comparación con los medios de molienda cerámicos. En particular, la arena de Ottawa es adecuada, por ejemplo, con un diámetro de 0,6 a 0,8 mm, o de 0,4 a 0,6 mm.

La segunda etapa y las etapas adicionales de trituración pueden tener lugar en un molino de arena horizontal o vertical. Cuando se emplea arena Ottawa, se prefiere el molino de arena montado verticalmente porque hay una mayor rotura de la arena en el molino montado horizontalmente, y el sistema de descarga del molino de arena se obstruirá.

5 Un molino de arena montado verticalmente para la segunda etapa puede tener una construcción abierta. Según la invención, la tercera etapa de molienda también se puede realizar en un molino de arena vertical.

En una realización preferida de la invención, la molienda se realiza en condiciones tales que el primer molino de bolas con agitador se llena con perlas de silicato de circonio u óxido de circonio de un tamaño de 0,6 a 0,8 mm, el segundo molino de bolas con agitador se llena con arena Ottawa de un tamaño de 0,6 a 0,8 mm y el tercer molino de bolas con agitador se llena con arena Ottawa de un tamaño de 0,4 a 0,6 mm.

10 El procedimiento según la invención permite grandes volúmenes de producción en cada uno de los tres etapas de molienda preferidos, de modo que se acorta el tiempo de residencia dentro de los molinos y, por lo tanto, se evita el exceso de molienda de las partículas. Preferiblemente, el procedimiento según la invención se realiza en condiciones tales que la producción en la primera etapa por hora es más de 15 veces, especialmente más de 20 veces y más preferiblemente aproximadamente de 30 a 35 veces, el volumen del molino.

15 Además, se puede añadir más dispersante entre las etapas de molienda. Además, se puede usar NaOH para ajustar el pH óptimo y, por lo tanto, la viscosidad óptima de 50 a 500 mPas, preferiblemente de 100 a 200 mPas.

20 Posteriormente a la molienda en húmedo, las partículas de pigmento de dióxido de titanio se someten a un tratamiento posterior inorgánico y/u orgánico bien establecido. El tratamiento posterior inorgánico incluye normalmente el revestimiento con óxidos inorgánicos u óxidos que contienen agua, tales como SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , etc. Estos pueden ser revestimientos compactos o bastante sueltos. En una realización particular, las partículas de pigmento se tratan con óxido de aluminio, preferiblemente en un procedimiento de múltiples etapas. Los expertos en la técnica conocen los procedimientos de tratamiento posterior usados en la tecnologías de procesos de TiO_2 .

25 Finalmente, las partículas de pigmento de TiO_2 tratadas posteriormente se micronizan usualmente en un molino de chorro de vapor de agua. Mientras tanto, se puede añadir opcionalmente al molino de chorro de vapor un compuesto orgánico hidrófilo, tal como 1,1,1-trimetilolpropano (TMP), como adyuvante de molienda. También se pueden usar otros aditivos orgánicos adecuados conocidos. La cantidad de agente auxiliar de molienda añadido, calculada como carbono, debe estar preferiblemente dentro del intervalo de 0,05 a 0,50% en peso, preferiblemente de 0,18 a 0,35% en peso, de carbono, basada en TiO_2 .

30 En otra realización de la invención, las partículas de dióxido de titanio se someten a molienda en seco, preferiblemente en un molino de péndulo o molino de rodillos de alta compresión, antes de la molienda en húmedo. La molienda en seco permite el craqueo de aglomerados de partículas duras que no pueden desaglomerarse durante la molienda en húmedo en el molino de bolas con agitador. Durante la molienda en seco, se puede añadir un auxiliar de molienda, tal como 1,1,1-trimetilolpropano (TMP) o trimetiloletano (TME) o sustancias relacionadas. La cantidad preferida es de aproximadamente 0,03 a 0,3% en peso, especialmente de 0,04 a 0,1% en peso, calculada como carbono y basada en TiO_2 .

35 El procedimiento según la invención permite la producción de pigmento de dióxido de titanio que es adecuado, en particular, para revestimientos en general y especialmente para tintas de impresión.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un pigmento de dióxido de titanio, en el cual se muelen partículas de dióxido de titanio obtenidas mediante el procedimiento del sulfato en una suspensión acuosa antes del tratamiento posterior, caracterizado por que la molienda en húmedo se realiza como molienda por etapas en una cascada de al menos tres molinos de bolas con agitador y porque los medios de molienda del primer molino de bolas con agitador tienen un diámetro mayor y una densidad mayor que los de los medios de molienda del segundo o siguientes molinos de bolas con agitador.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que al menos el primer molino de bolas con agitador funciona con una producción por hora de más de 15 veces, especialmente más de 20 veces y más preferiblemente aproximadamente de 30 a 35 veces el volumen del molino.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que al menos el primer molino de bolas con agitador está montado horizontalmente y al menos uno de los otros molinos de bolas con agitador está montado verticalmente.
4. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el primer molino de bolas con agitador está montado horizontalmente, y el segundo y tercer molino de bolas con agitador están montados verticalmente.
5. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el primer molino de bolas con agitador está lleno de medios de molienda cerámicos que tienen un tamaño en el intervalo de 0,6 a 1,2 mm.
6. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el primer molino de bolas con agitador se llena con perlas de silicato de circonio de un tamaño de 0,6 a 0,8 mm, el segundo molino de bolas con agitador se llena con arena Ottawa de un tamaño de 0,6 a 0,8 mm y el tercer molino de bolas con agitador se llena con arena Ottawa de un tamaño de 0,4 a 0,6 mm.
7. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la suspensión contiene un dispersante, especialmente hexametáfosfato.
8. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio tienen un valor SC (ensayo MAB) < 4,5 antes de la molienda en húmedo.
9. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio se someten a molienda en seco en un molino pendular o molino de rodillos de alta compresión antes de la molienda en húmedo.
10. El procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que en la molienda en seco se añade un agente auxiliar de molienda, especialmente 1,1,1-trimetilolpropano (TMP).
11. El procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que se añade de 0,03 a 0,3% en peso, especialmente de 0,04 a 0,1% en peso de TMP, calculado como carbono y basado en TiO₂.
12. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio se tratan posteriormente con óxido de aluminio a continuación de la molienda en húmedo, preferiblemente en un procedimiento de múltiples etapas.
13. El procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio se micronizan a continuación en un molino de chorro de vapor de agua, y mientras tanto, se añade un compuesto orgánico hidrófilo, especialmente 1,1,1-trimetilolpropano (TMP).