

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5536453号  
(P5536453)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C09C 1/36</b>	<b>(2006.01)</b>	C09C 1/36
<b>C09C 1/64</b>	<b>(2006.01)</b>	C09C 1/64
<b>C01G 23/07</b>	<b>(2006.01)</b>	C01G 23/07

請求項の数 9 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2009-528229 (P2009-528229)
(86) (22) 出願日	平成19年8月20日 (2007.8.20)
(65) 公表番号	特表2010-505007 (P2010-505007A)
(43) 公表日	平成22年2月18日 (2010.2.18)
(86) 國際出願番号	PCT/US2007/018369
(87) 國際公開番号	W02008/036158
(87) 國際公開日	平成20年3月27日 (2008.3.27)
審査請求日	平成22年4月1日 (2010.4.1)
(31) 優先権主張番号	11/525,702
(32) 優先日	平成18年9月18日 (2006.9.18)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	500002799 トロノックス エルエルシー アメリカ合衆国 73126-8859 オクラホマ州 オ克拉ホマ シティ ピー オー ボックス 268859
(74) 代理人	100083806 弁理士 三好 秀和
(74) 代理人	100095500 弁理士 伊藤 正和
(74) 代理人	100111235 弁理士 原 裕子
(72) 発明者	フリン、ハリー イー。 アメリカ合衆国 73003 オ克拉ホマ 州 エドモンド ウェザーズ ブルック レーン 10001

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二酸化チタン顔料の作成方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

四塩化チタンの酸化を通じて、塩化アルミニウムの存在下で二酸化チタン顔料を作成するための方法であって、

a . 下記ステップを含む方法で固体塩化アルミニウムを昇華して塩化アルミニウムガスを形成することと、

1 ) 固体塩化アルミニウムと、不活性熱伝導性固体とを反応容器中で混合するステップ、

2 ) 1 又は 2 以上の不活性ガスを供給して、該固体塩化アルミニウムと該不活性熱伝導性固体の混合物を流動状態に維持するステップ、

3 ) 該反応容器に熱を供給して該塩化アルミニウム固体を昇華させるステップ、

b . 工程a. で得られた塩化アルミニウムガスと四塩化チタンガスを混合すること、

c . 混合した前記塩化アルミニウムガスおよび前記四塩化チタンガスを酸化反応装置中で酸化すること、

を含む、方法。

## 【請求項 2】

前記塩化アルミニウムガスおよび前記四塩化チタンガスは、前記四塩化チタンガスの酸化反応装置への供給位置の直前の位置で混合され、該酸化反応装置において前記塩化アルミニウムおよび前記四塩化チタンが酸化される、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

10

20

前記固体塩化アルミニウムは、前記固体塩化アルミニウムに接した加熱された不活性熱伝導性固体からの伝導熱移動により、少なくとも部分的に昇華される、請求項1又は2記載の方法。

**【請求項4】**

ステップbの前に、昇華した塩化アルミニウムガスが該反応容器から除去される、請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

**【請求項5】**

該不活性熱伝導性固体が333ケルビンで少なくとも5.2ワット／メートル・ケルビンの熱伝導度を有する、請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

**【請求項6】**

前記不活性熱伝導性固体は、ペレット化した固体二酸化チタンを含む、請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

10

**【請求項7】**

前記不活性熱伝導性固体は、前記酸化反応装置の内部表面から固体沈殿物を除去するための研磨剤を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項8】**

前記研磨剤はアルミナ、ジルコニア、ケイ酸塩、ケイ砂、又は、焼成もしくは焼結二酸化チタンを含む、請求項7に記載の方法。

**【請求項9】**

昇華された塩化アルミニウムと不活性ガスが、該不活性熱伝導性固体と塩化アルミニウムの混合床の流動化を維持するように、不活性ガスの流速を調整するステップをさらに含む、請求項1～8のいずれか1項記載の方法。

20

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は一般に、塩化物法による二酸化チタン顔料の作成に関連し、特に、酸化ステップにおいて塩化アルミニウム(AlCl<sub>3</sub>)をルチル化剤(rutilization aid)として使用し、及び、二酸化チタン顔料に耐久性を付与する、四塩化チタンの酸化を経由した塩化物法二酸化チタン顔料の作成に関する。

**【0002】**

30

四塩化チタンの気体流の酸化による二酸化チタン顔料の製造において、二酸化チタンのある性質は、四塩化チタンの反応流が少量(顔料製造業者に依存するが、一般的に0.5～10重量パーセントの、しかしながらより好ましくは1～5の、および特に1～2重量パーセントの範囲で)のアルミニウム塩、特に塩化アルミニウムによって増強される場合、さらに良化される。他の塩化金属、例えば、ジルコニア、シリコンおよびリンも、いくつかの類似および附加的な作用および改善を產生し、そのため四塩化チタン反応流へ添加され、もしくは添加が提案されている。しかしながら、塩化アルミニウムは相対的に廉価であるため、最も一般に使用される。実際の問題として、ここで述べた塩化アルミニウムのような少なくとも一つ以上の追加の塩化金属の使用は、酸化装置から流れてくる、粗二酸化チタン生成物中の所望のルチル化の程度を達成するために、及び、顔料の粒径および耐久性に影響を及ぼすために、商業的に常に必要である。

40

**【0003】**

塩化物法による粗二酸化チタン顔料を产生するための、四塩化チタンの酸化の塩化物法への塩化アルミニウムの添加のために、さまざまな方法および器具が、長年にわたって使用されまたは使用のための提案がされてきた。

**【0004】**

一つの既知の方法は、(従来、購入された)固体塩化アルミニウムの熱四塩化チタン液への溶解後に、混合物を蒸発し、および該混合物を酸化装置へ添加する。米国特許第2824050号に記載のように、この方法は、塩化アルミニウムおよび四塩化チタン気体流を個々に形成した後に、該個々の気体流を混合する方法の代替として使用される。ガス混

50

合物の組成の精密な制御が問題となることが証明された一方で、固体塩化アルミニウムの熱四塩化チタン液への溶解が、使用される添加物の量の制御を可能にするとされている。

#### 【0005】

残念ながら、工程に塩化アルミニウム添加を含むこの方法（すなわち、固体塩化アルミニウムの熱四塩化チタン液への溶解）は、固有の欠点を有する。主な欠点は、市販の固体塩化アルミニウムは、四塩化チタンと反応かつ最終的には気化四塩化チタン／三塩化アルミニウム混合物を使用している器具中に沈殿物を產生する不純物を含む。さらにまた、固体塩化アルミニウムの溶解は、全体の生産サイクル時間に余分な時間を加え、および四塩化チタンと塩化アルミニウムの混合物は、一般に例えれば高価な耐食性高ニッケル合金から構成されなければならないガラスライナーなどの特別に耐食性材料を敷き詰められた混合物に曝露される装置 - 例えば、塩化アルミニウムおよび四塩化チタンが混合され、かつ熱四塩化チタン液に固体塩化アルミニウムを溶解させる容器、混合物および蒸発器具それ自身の気化に用いる器具への配管 - の範囲で腐食性である。

#### 【0006】

上でついでに言及したように、いわゆる「塩化アルミニウム発生器」において、塩化アルミニウム気体流を現場で產生することも、金属アルミニウムおよび関連する生産物の製造の產生のために生産されている固体塩化アルミニウムを購入することの、より経済的な代替手段として知られている。

#### 【0007】

Hartmann 等の米国特許第 5 6 8 3 6 6 9 号は、故に、特に欄 3 および 4 に参照する、多くの塩化物法二酸化チタン顔料の製造における、このような塩化アルミニウム発生器およびそれらの使用を記載する。しかしながら、Hartmann 等により説明されているように、塩化アルミニウムを產生する固体アルミニウムと塩素間の反応における「極端な発熱特性」は、反応の制御、固体アルミニウムの焼結、溶融されたアルミニウムと反応装置／発生器壁の間ににおける損傷を与える合金の形成、ガス状混合物および高温による腐食による反応装置壁の損傷、ならびに、いくつかの「冷点 (cold spot)」における、反応装置壁上への固体塩化アルミニウムの濃縮による反応装置の目詰まり等の困難をもたらす。

#### 【0008】

Hartmann 等は、いくつかのこれらの損傷を与える熱に関連する影響に対する手段、および、酸化装置に供給する前に四塩化チタン気体流を加熱すること、四塩化チタン気体流を、保護フィルムの役目をさせるために、塩化アルミニウム発生器のライニングされた内壁上に広げることを提案する。また別の発生器の配置に関するいくつかの他の参考文献が、Hartmann 等によって引用されており、そこでは、塩化アルミニウム形成の熱を除去し、かつ一部を利用するため、四塩化チタンが発生器を通過させられ、および事実この工程は、一般に採用されており、これらの目的のために、及び、粗二酸化チタン顔料において添加されるアルミナ及び他の金属酸化物添加物に対する厳密な制御を維持するための、別個の四塩化チタンガス流における定量導入の複雑さを回避するために、全部または実質的に全部の四塩化チタン反応流を、塩化アルミニウム発生器を通過させる。

#### 【0009】

従来のプラクティスによる塩化アルミニウム発生器の使用的な欠点は、大量の四塩化チタンが発生器を通り抜けるため、いくつかの酸化装置ラインのために十分な塩化アルミニウムの製造のための、資金が高価となることである。その結果、当業者は（固体塩化アルミニウムの購入、および混合された塩化アルミニウム／四塩化チタン流の取り扱いによって引き起こされるメンテナンス問題の対処において）より運営コストの大きい傾向がある第 1 の方式の操作と、一方、塩化アルミニウム発生による発熱および発生器の状態における塩化アルミニウム／四塩化チタン混合物の腐食性に関連する固有のメンテナンスの課題を有するが、より大きな資金を必要とする第 2 の方式の操作との間の選択に直面する。

#### 【0010】

10

20

30

40

50

本発明は、第一の態様に関する塩化アルミニウムは固体塩化アルミニウムの昇華によって產生される塩化アルミニウムの存在下で、四塩化チタンのガス相における酸化で二酸化チタン顔料を作成する工程を提供することで、メンテナンス費用および信頼性のある展望の両方において、ならびに資本コストの展望においても当業者によりよい代替手段を提供する。第二の態様として、本発明は、特に塩化物法を用いた二酸化チタン顔料の作成に適している、固体塩化アルミニウムの昇華の新規工程および改良工程に關係する。

#### 【0011】

本発明は故に固体塩化アルミニウムを利用し、熱四塩化チタン液への溶解よりもむしろ、固体塩化アルミニウムを昇華して塩化アルミニウムガスを产生する。昇華ステップからの塩化アルミニウムガスは、次に、別個に生成された四塩化チタンガスと、酸化装置へと供給するために混合され、この混合は、好ましくは四塩化チタンガスの酸化装置への供給の直前に行われ、より好ましくは、四塩化チタンガスの供給位置(entry point)の、与えられた装置の制限、障害等の条件下で可能な限り近くで行われる。混合された四塩化チタンガスおよび塩化アルミニウムガスは、粗二酸化チタン顔料生成物を产生するために、次に酸化装置内で酸化される。

10

#### 【0012】

固体塩化アルミニウムを熱四塩化チタン液に溶解すること、およびその後の、以前の実施のような混合物の気化を回避するため、四塩化チタン蒸発器は、固体塩化アルミニウム中の不揮発性の不純物によって別途形成される固体を避けることが可能である。さらにまた、四塩化チタンの酸化装置への導入の直前に、好ましい条件における昇華された塩化アルミニウムと蒸発した四塩化チタンとの混合は、腐食に関連する問題、および高温、混合された塩化アルミニウムガスおよび四塩化チタンガスのガス流の取り扱いに関連する費用は、大部分回避することが可能である。

20

#### 【0013】

挿話として、直接昇華は既知であり、および例えば、ベルギー国特許第633119号、およびW y n d h a mの米国特許第4514373号に参照される、アルミニウム製造に関連する未処理の固体塩化アルミニウムの精製および純化が以前に使用されているが、塩化物法二酸化チタン顔料の作成とは関連しない、產生した塩化アルミニウムガスの使用についての、本発明者らの知識は使用または提案されていない。特定の装置の使用に関して、W y n d h a mの参考文献は、従来法として未処理の塩化アルミニウムを精製する、加熱ジャケットまたはスクリュー(またはその両方)を有するスクリューコンベアの使用を記載する。従来法においては、一定の攪拌下、摂氏180度を超える温度および大気圧を超える気圧において、固体塩化アルミニウムは昇華され、および生成ガスは窒素を用いて除去される。塩化物法二酸化チタン顔料の製造におけるこの種の装置の欠点は、余剰の固体塩化アルミニウムが常に存在しているため、サプライマー(昇華装置)を所望の時に迅速に開始および停止をするのが困難にしていることである。

30

#### 【0014】

ベルギー国特許第633119号は、低温の昇華塩化アルミニウム流を產生するために、再生利用した塩化アルミニウムガスの超加熱流の使用による、アルミニウム粉末の瞬間気化を示唆する。我々の目的にとって、該提案された工程および器具の欠点は、昇華により生成された塩化アルミニウムガスの非実際的に高い割合(およそ半分)が、続く使用的ための塩化アルミニウムの特定の純生産量を可能とするために、再圧縮、超加熱かつ再利用されなければならないことである。

40

#### 【0015】

本発明によって提供される固体塩化アルミニウムの昇華は、基本的に固体塩化アルミニウムと不活性、好ましくは昇華される固体塩化アルミニウムへの熱伝導の改善のための、高い熱伝導性固体との混合を含む。不活性ガスは、昇華により産出された塩化アルミニウムガスと相俟って、少なくとも、塩化アルミニウム固体と不活性固体を流動化するのに十分な流速で容器に供給され、そして、塩化アルミニウムは該不活性ガスを通じて、および/または容器の壁を通じて供給され、及び、不活性で熱伝導性の固体を介して少なくとも

50

部分的に伝達される熱によって加熱及び昇華される。

【0016】

これらの熱伝導性を超えて、不活性固体は好ましくは過度に複雑な従来の後続加工、または顔料の質を妥協することなしに、酸化装置および所望の二酸化チタン顔料生成物に運び込むことができる材料の型によっても特徴付けられる。不活性固体の限定されない例としては、通常は工程から除去されるアルミナまたは砂などの研磨剤、もしくはおそらく、顔料の仕上げ加工を通じて生成物と共に残る、ペレット化または焼結化二酸化チタン材料である。

【0017】

熱伝導を改善するための不活性固体の使用と、およびそれによる固体塩化アルミニウムが昇華される効率、並びに、供給されるガス流が、昇華ガスと相俟って、塩化アルミニウムと不活性固体の床を適切に流動化するために必要とされる、好ましくは、丁度の流れである状態で、昇華装置は同じ塩化アルミニウムガス流に対して、従来の塩化アルミニウム発生器またはベルギー国特許第633119号による昇華装置のいずれもより、小型でかつ少ない資金ですむ。また、昇華装置中の固体塩化アルミニウムは迅速に蒸発することが可能であり、かつ、昇華ガスは昇華装置から除去されるため、昇華装置の迅速なシャットダウンが必要となるかもしれないような問題を引き起こす、塩化アルミニウム残渣が、在るとしてもごく少量しか昇華装置中に残らない。

【0018】

二酸化チタン顔料の製造のための本発明の工程の好ましい態様は、塩化アルミニウムガスの存在下でガス相において四塩化チタンを酸化して、その結晶格子に取り込まれたアルミナ（いわゆる「焼入れ（burned-in）アルミナ」）を有する粗二酸化チタン生成物を產生することを、例えば、紙、プラスチックおよびさまざまな型のコーティング等に広く使用されているルチル二酸化チタン顔料を作るための塩化物法の一部として含む。ルチル型二酸化チタン顔料の製造のための塩化物法は、その一般的工程は知られておりかつ多くの参考文献中に記載されており、及び、そのような工程に含まれる塩化、酸化および仕上げ手法の詳細は、本発明によって影響されないため、本明細書中に詳細を記載する必要がない。酸化ステップにおけるアルミナの導入も上述のようによく知られており、本発明の貢献は、塩化アルミニウムガスが、酸化装置内で酸化される四塩化チタンガスに供給される仕方に見いだされる。すなわち、塩化アルミニウムガスは本発明の固体塩化アルミニウムの昇華によって供給された後、昇華ステップからの塩化アルミニウムガスと四塩化チタンガスを混合し、この混合は好ましくは、酸化装置の直前で起こり、及び、より好ましくは、四塩化チタンガスの供給位置(entry point)の、与えられた装置の制限、障害等の条件下で可能な限り近くで行われ、そのため、塩化アルミニウムと四塩化チタンガスの腐食性混合物は、工程装置内において可能な限り少なくなる。

【0019】

本発明において、固体塩化アルミニウムは、アルミニウム鉱の炭素 塩素化をし、そして金属アルミニウムの作成で実施されているような固体塩化アルミニウムの濃縮を通じて產生されたものよりも、典型的には購入される。通常固体塩化アルミニウムの購入は全体的に見るとより経済的であることを証明するだろうが、固体が產生され、及び、ことによると、必要な場合に使用されるべく、現場で保管されることを排除しない。

【0020】

いずれにしても、固体塩化アルミニウムは一つ以上の不活性で熱伝導性の固体と容器中で混合され、および一つ以上の不活性ガスが、塩化アルミニウム昇華ガスと相俟って、混合された固体塩化アルミニウムと一つ以上の不活性で熱伝導性の固体とを流動状態に維持するのに少なくとも十分な流速で容器に供給される。熱は流動床での固体塩化アルミニウムの昇華を引き起こすために、容器の加熱を通じて、および/または不活性ガスの加熱を通じて供給され、かつこの目的のための固体塩化アルミニウムへの熱伝導は、少なくとも部分的には、不活性で、好ましくは、固体塩化アルミニウムと共に流動床に採用された高い熱伝導性固体によって援助かつ達成される。Hartmann 等によって記載

10

20

30

40

50

された塩化アルミニウム発生器、該装置内では、総ての実質的に総ての、対象の四塩化チタンガスが通されるのであるが、の問題を避けるために、好ましくは、本発明の昇華装置内では、不活性ガスの流速は、流動化された不活性固体および固体塩化アルミニウムを維持するために必要な最低流速を大きく超えず、好ましくは、昇華された塩化アルミニウムガス流と相俟って、混合した高温の不活性固体および固体塩化アルミニウムの流動化を達成するために必要な流速の200パーセントを超えない。

## 【0021】

適した不活性ガスは、例えば、窒素または二酸化炭素であり、その両者共に、勿論、通常の操作における酸化装置からのガス生成物流中に見出される。大流量の四塩化チタンガスが含まれる既知の塩化アルミニウム発生器と反対に、本発明の昇華装置に必要な不活性ガスの流量は、酸化装置内の全体流に対して1~2体積パーセントまで少なくすることが可能である。したがって、本発明の昇華装置は、資金および容積の両方の理由から、有利であり、同じ塩化アルミニウムガスの生産において、従来の塩化アルミニウム発生器と比較してより小さい寸法にすることが可能である。加えて、昇華塩化アルミニウムガスおよび四塩化チタンガスの混合に関連した腐食の問題は、ガスを酸化装置の直前に混合することにより、最小限化することが可能である。

## 【0022】

不活性熱伝導性固体は、加熱した容器の壁からの、および/または容器に供給された高温の不活性ガスからの、昇華されるべき固体塩化アルミニウムへの熱伝達を補助するために存在する。また、好ましくは、適用において不活性および熱伝導性であることを超えて、不活性固体は、従来の後続の工程を過度に複雑化することなく、もしくは、顔料の質において妥協することなく、酸化装置内および所望の二酸化チタン顔料生成物内に運びこまれることが可能なタイプの物質として選ばれ得る。非限定的な例としては、通常は工程から除去されるアルミナまたは砂などの研磨剤、もしくはおそらく、顔料の仕上げ加工を通じて生成物と共に残り得る、ペレット化または焼結化二酸化チタン材料、一方でそれと同時に、好ましくは少なくともケイ砂とほぼ同様の熱伝導性を有するものである(333ケルビンで5.2~6.9ワット/メートル・ケルビンの間の熱伝導性(華氏600度で3および4btu/時 ft deg F))。適した不活性固体は、例えば、Yui11等の米国特許第6419893号、Flynn等の米国特許出願第2005/024965号、Brownbridge等の米国特許第5544817号、Zhao等の米国特許第6036999号、ならびにKrause等の米国特許出願第2004/0187392号および2004/0239012号に記載されている。

## 【0023】

本明細書中に記載及び主張される、新規塩化アルミニウム昇華装置は、塩化物TiO<sub>2</sub>工程において、後続酸化装置内で酸化されるための四塩化チタンガスと混合される塩化アルミニウムガスを提供するのに、特に有用であるが、当業者は、固体塩化アルミニウムの昇華が既知でかつ実施されている他の文献中(例えば、上記の参考文献Wynndhamの米国特許第4514373号またはベルギー国特許第633119号によるアルミニウム製造)の昇華装置、さらにまた、(二酸化チタン顔料生産のための)塩化物法または硫化物法において、塩化物法または硫化物法による粗二酸化チタン顔料のアルミナ後処理を提供するための装置も、使用することが可能であることも正しく理解するであろう。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 マーティン、 ロバート オー .

アメリカ合衆国 73003 オ克拉ホマ州 エドモンド コッパーフィールド ドライブ 13  
13

(72)発明者 ナタリー、 チャールズ エイ .

アメリカ合衆国 73034 オ克拉ホマ州 エドモンド ヘザーストーン ロード 2309

審査官 仁科 努

(56)参考文献 特開平03-170331(JP, A)

特開昭61-500661(JP, A)

英国特許第00987335(GB, B)

特開2005-132716(JP, A)

特開2001-039704(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09C 1 / 36

C09C 1 / 64

C01G 23 / 07