



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0707322-4 A2**

(22) Data de Depósito: 30/01/2007
(43) Data da Publicação: 03/05/2011
(RPI 2104)



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

(54) Título: **PARTÍCULAS DE PIGMENTO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM ENVOLTÓRIO DE SiO_2 DENSO DOPADO E PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 30/01/2006 DE 10 2006 004 345.6, 22/11/2006 DE 10 2006 054 988.0, 22/11/2006 DE 10 2006 054 988.0

(73) Titular(es): Kronos International, Inc.

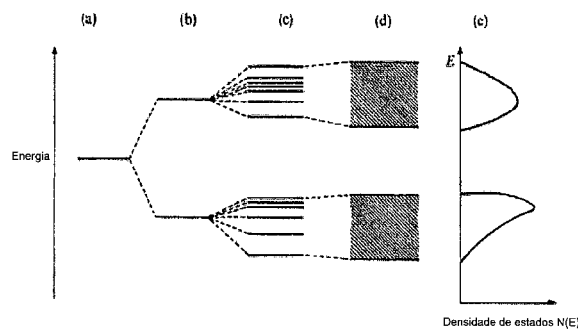
(72) Inventor(es): Lydia Drews-Nicolai, Siegfried Bluemel

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007000762 de 30/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2006/085493 de 02/08/2007

(57) Resumo: PARTÍCULAS DE PIGMENTO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM ENVOLTÓRIO DE SiO_2 DENSO DOPADO E PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO. A presente invenção refere-se a partículas de pigmento de dióxido de titânio com fotoestabilidade aperfeiçoada, cuja superfície está revestida com um envoltório de SiO_2 denso, dopado com pelo menos um elemento de dopagem, sendo que o envoltório de SiO_2 é caracterizado pelo fato de que, pela dopagem com pelo menos um elemento de dopagem, são diminuídas as densidades de estado de energia na banda de valência e/ou na banda de condução próximo ao intervalo de banda ou são originados estados de energia adicionais. O envoltório de SiO_2 denso dopado é aplicado, sobre a superfície das partículas de dióxido de titânio, com processos químicos a úmido conhecidos ou na fase de gás. Elementos de dopagem especialmente adequados são Sn, Sb, In, Ge, Y, Nb, F, Mn, Cu, Mo, Cd, Ce, W e Bi. São excluídos da invenção os seguintes elementos de dopagem conhecidos: Al, B, Ge, Mg, Nb, P, Zr, para o processo em fase de gás, e Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Nb, Sn, Sr, Ti, Zn, Zr, para o processo químico a úmido.



Energias de orbitais: (a) Átomo, (b) Molécula pequena, (c) Molécula grande
(d) Sólido e
(e) Densidade de estado correspondente



PI0707322-4

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PARTÍCULAS DE PIGMENTO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM ENVOLTÓRIO DE SiO₂ DENSO DOPADO E PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO**".

Campo da Invenção

5 A presente invenção refere-se a partículas de pigmento de dióxido de titânio, cuja superfície está dopada com um envoltório de dióxido de silício denso dopado com elementos de dopagem, assim como a processo para a preparação. As partículas de pigmento de dióxido de titânio de acordo com a invenção apresentam uma fotoestabilidade aperfeiçoada.

10 Antecedente Tecnológico da Invenção

Dióxido de titânio é empregado, devido a seu elevado índice de refração, como pigmento de elevada qualidade em muitos setores, tais como, por exemplo, plásticos, revestimentos, papel, fibras. No entanto, dióxido de titânio é fotoativo, isto é, por absorção de UV são ensejadas reações fotocatalíticas indesejadas, que conduzem à decomposição do material pigmentado [The Chemical Nature of Chalking in the Presence of Titanium Dioxide Pigments, H. G. Völz, G. Kaempf, H. G. Fitzky, A. Klaeren, ACS Symp. Ser. 1981, 151, Photodegradation and Photostabilization of Coatings]. Nesse caso, pigmentos de dióxido de titânio absorvem luz na faixa do ultravioleta próximo, de modo que são originados pares elétron-vacante, que conduzem à formação de radicais altamente reativos sobre a superfície de dióxido de titânio. Os radicais assim obtidos têm, como consequência, em meios orgânicos, uma decomposição do aglutinante. A partir de investigações experimentais, sabe-se que íons hidroxila, no processo fotocatalítico, desempenham um papel dominante [Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanism Involving Hydroxyl Radical Attack, C. S. Turchi, D. F. Ollis, Journal of Catalysis 122, 1990, 178-192].

30 Sabe-se que a fotoatividade de TiO₂ pode ser diminuída, dopando-se as partículas de TiO₂ (por exemplo, com alumínio) ou tratando-se a superfície de maneira inorgânica (por exemplo, por um revestimento com óxidos de silício e/ou de alumínio e/ou de zircônio) [Industrial Inorganic Pigments, ed. by G. Buxbaum, VCH, New York 1993, páginas 58 - 60]. Especi-

almente, descreve-se, em várias patentes, a aplicação de um revestimento amorfo, o mais denso possível, de SiO_2 , sobre a superfície das partículas, uma assim chamada "pele densa".

5 Esse envoltório deve impedir que se formem radicais livres sobre a superfície das partículas.

Processos químicos a úmido para a obtenção de um envoltório de SiO_2 denso, assim como de um outro revestimento de Al_2O_3 sobre partículas inorgânicas, especialmente sobre TiO_2 , são descritos nas patentes norte-americanas de números 2.885.366 ou RE. 27.818 e 4.125.412. A pa-
10 tente européia de número 0 245 984 B1 oferece um processo, que, em decorrência da adição simultânea de uma solução de Na_2SiO_3 e de uma solução de B_2O_3 , pode ser realizado em baixas temperaturas, de 65 até 90°C.

Tratamentos com pele densa de SiO_2 são também realizados, a fim de se elevar a resistência de fibras de vidro revestidas de tal maneira
15 contra abrasão, e de se diminuir a capacidade de deslizamento das fibras nos produtos obtidos. Nesse contexto, a patente norte-americana de número 2.913.419 descreve um processo químico a úmido, no qual ácido silícico em conjunto com íons de metais polivalentes, tais como de Cu, Ag, Ba, Mg, Be, Ca, Sr, Zn, Cd, Al, Ti, Zr, Sn, Pb, Cr, Mn, Co, Ni, são depositados sobre a
20 superfície das partículas.

Um aumento da fotoestabilidade dos pigmentos de TiO_2 de pele densa possibilita o processo de acordo com a patente norte-americana de número 2006/0032402 A1. Ele se baseia na incorporação de Sn ou Ti ou Zr no envoltório de SiO_2 aplicado quimicamente a úmido.

25 Além do processo químico a úmido conhecido, para o revestimento de superfície de partículas de TiO_2 , existem também processos, nos quais é depositado o envoltório de SiO_2 denso a partir da fase de gás. Aqui, durante a preparação de dióxido de titânio de acordo com o processo de cloreto, é levado um composto de silício, de preferência SiCl_4 para a corrente
30 de partículas de TiO_2 aquecida acima de 1.000°C, de modo que se forme uma camada de SiO_2 densa, uniforme, sobre a superfície das partículas.

A patente européia 1 042 408 B1 descreve um processo em fase

de gás para o revestimento de superfície com óxido de Si e B, P, Mg, Nb ou Ge.

Proposição da Tarefa e Breve Texto da Invenção

A presente invenção tem por base a tarefa de conseguir partículas de pigmento de dióxido de titânio revestidas com um envoltório de SiO₂ denso, que, em face das partículas de pigmentos de pele densa conhecidos, apresentem uma fotoestabilidade aperfeiçoada. A invenção, além disso, tem por base a tarefa de indicar um processo de preparação para este pigmento.

A tarefa é solucionada por partículas de pigmento de dióxido de titânio, cuja superfície está revestida com um envoltório de SiO₂ denso, depositado a partir da fase de gás e dopado com pelo menos um elemento de dopagem, sendo que o envoltório de SiO₂ é caracterizado pelo fato de que, por dopagem com pelo menos um elemento de dopagem, são diminuídas as densidades de estado de energia na banda de valência e/ou na banda de condução próximo ao intervalo de banda, ou são gerados estados de energia adicionais no intervalo de banda, e sendo que são excluídos elementos de dopagem a partir do grupo Al, B, Ge, Mg, Nb, P e Zr.

Além disso, a tarefa é solucionada por partículas de pigmento de dióxido de titânio, cuja superfície está revestida com um envoltório de SiO₂ denso, depositado a partir da fase de gás e dopado com pelo menos um elemento de dopagem, sendo que o elemento de dopagem é escolhido a partir do grupo Sn, Sb, In, Y, Zn, F, Mn, Cu, Mo, Cd, Ce, W e Bi, assim como misturas destes.

Além disso, a tarefa é solucionada por partículas de pigmento dióxido de titânio, cuja superfície está revestida com um envoltório de SiO₂ denso, originado em um processo a úmido e dopado com pelo menos um elemento de dopagem, sendo que o envoltório de SiO₂ é caracterizado pelo fato de que, pela dopagem com pelo menos um elemento de dopagem, são diminuídas as densidades de estado de energia na banda de valência e/ou na banda de condução próximo ao intervalo de banda, ou são gerados estados de energia adicionais no intervalo de banda, e sendo que são excluídos elementos de dopagem a partir do grupo Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr,

Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, Zn e Zr.

Além disso, a tarefa é solucionada por partículas de pigmento de dióxido de titânio, cuja superfície está revestida com um envoltório de SiO₂ denso, obtido em um processo a úmido e dopado com pelo menos um elemento de dopagem, sendo que o elemento de dopagem é escolhido a partir do grupo Sb, In, Ge, Y, Nb, F, Mo, Ce, W e Bi, assim como misturas destes.

Além disso, a tarefa é solucionada por um processo para a preparação de partículas de pigmento de dióxido de titânio, cuja superfície está revestida com um envoltório de SiO₂ denso, dopado com pelo menos um elemento de dopagem, englobando as etapas:

a) reação de tetracloreto de titânio, na fase de gás, com um halogeneto de alumínio e um gás contendo oxigênio, em um reator, em uma temperatura acima de 1.000°C, a fim de se conseguir uma corrente de partículas, que contenha partículas de TiO₂,

b) colocação em contato da corrente de partículas com pelo menos dois compostos, sendo que o primeiro composto é um composto precursor de óxido de silício e o segundo composto é escolhido a partir do grupo consistindo em compostos precursores de óxido de Sn, Sb, In, Y, Zn, Mn, Cu, Mo, Cd, Ce, W, Bi e compostos precursores de F, assim como misturas destes,

c) resfriamento da corrente de partículas, a fim de se conseguir partículas de pigmento, que estejam revestidas com um envoltório de SiO₂ denso, dopado com pelo menos um elemento de dopagem, sendo que os materiais de dopagem são escolhidos a partir do grupo Sn, Sb, In, Y, Zn, F, Mn, Cu, Mo, Cd, Ce, W e Bi, assim como misturas destes.

Finalmente, uma outra solução da tarefa consiste em um processo para a preparação de partículas de pigmento de dióxido de titânio, cuja superfície está revestida com um envoltório de SiO₂ denso, dopado com pelo menos um elemento de dopagem, englobando as etapas:

a) colocação à disposição de uma suspensão aquosa de partículas de TiO₂ com um valor de pH acima de 10,

b) adição de uma solução aquosa de um componente de silício alcalino e pelo menos uma solução aquosa de um componente contendo ele-

mento de dopagem, sendo que o elemento de dopagem é escolhido a partir do grupo Sb, In, Ge, Y, Nb, F, Mo, Ce, W e Bi, assim como misturas destes,

5 c) deposição de um envoltório de SiO_2 denso dopado com pelo menos um elemento de dopagem, sobre a superfície das partículas, por diminuição do valor de pH da suspensão para um valor abaixo de 9, de preferência, para abaixo de 8, sendo que os elementos de dopagem são escolhidos a partir do grupo Sb, In, Ge, Y, Nb, F, Mo, Ce, W e Bi, assim como misturas destes.

10 Outras formas de concretização vantajosas da invenção são indicadas nas reivindicações dependentes.

Objeto da invenção são pigmentos de dióxido de titânio revestidos, que são adicionalmente aperfeiçoados com respeito a sua fotoestabilidade.

Descrição da Invenção

15 Os pigmentos de acordo com a invenção contêm, em um envoltório denso (pele densa) sobre a superfície das partículas de dióxido de titânio, 0,1 até 6,0% em peso, de preferência, 0,2 até 4,0% em peso de silício, calculado como SiO_2 , e 0,01 até 3,0% em peso, de preferência, 0,05 até 2,0% em peso de elemento de dopagem, calculado como óxido, ou, no caso de F, calculado como elemento, e em relação ao pigmento total.

20 Em uma forma de concretização preferida, as partículas estão revestidas com uma camada adicional de 0,5 até 6,0% em peso, de preferência, 1,0 até 4,0% em peso de óxido de alumínio ou de hidrato de óxido de alumínio, calculado como Al_2O_3 e em relação ao pigmento total. De preferência, trata-se, no caso das partículas de dióxido de titânio, de rutilo.

25 Aqui e nas partes que se seguem, deve-se entender por "elemento de dopagem" tanto o respectivo elemento, como átomo ou íon, como, também, um composto correspondente, tal como, por exemplo, um óxido, tanto quanto aplicáveis. No contexto da descrição dos revestimentos originados quimicamente a úmido, devem ser entendidos por "óxido", aqui e nas
30 partes que se seguem, também os óxidos contendo água correspondentes ou os hidratos correspondentes. Todas as indicações reveladas a seguir com respeito a valor de pH, temperatura, concentração em% em peso ou%

em volume, etc, devem ser entendidas de maneira tal que todos os valores, que se situam na faixa da precisão de medida respectiva conhecida pelo versado na técnica, são englobados em conjunto.

5 A invenção se baseia no fato de que, para a elevação da fotoestabilidade, tem que ser interrompido o processo fotocatalítico de maneira adequada, isto é, que a geração de radicais altamente reativos tem que ser dificultada por pares elétron-vacante vivos. Isso pode ser efetuado sob utilização de diferentes mecanismos, por exemplo, por elevação da taxa de recombinação dos pares elétron-vacante ou por construção de uma barreira
10 energética na superfície do pigmento.

Um envoltório de SiO_2 aplicado de maneira uniforme e denso já constrói uma barreira energética na superfície de TiO_2 , detectável por uma densidade de estado de energia diminuída próximo ao intervalo de banda na banda de valência, assim como na banda de condução da superfície de TiO_2
15 revestida, em face da superfície de TiO_2 não revestida.

De maneira surpreendente, a dopagem do envoltório de SiO_2 com elementos escolhidos conduz a densidades de estado de energia adicionalmente diminuídas próximo ao intervalo de banda, por meio do que se eleva a barreira energética e, com isto, a fotoestabilidade do pigmento de
20 TiO_2 revestido dessa maneira é adicionalmente aperfeiçoada.

Estados de energia adicionais dentro do intervalo de banda entre a banda de valência e a banda de condução favorecem a recombinação de pares elétron-vacante. A dopagem do revestimento de SiO_2 com elementos escolhidos originam esses estados de energia e provoca, com isto, igualmente um aperfeiçoamento da fotoestabilidade, em comparação à camada
25 de SiO_2 não dopada.

Como elementos de dopagem adequados, deram bons resultados os elementos Sn, Sb, In, Ge, Y, Zr, Zn, Nb, F, Mn, Cu, Mo, Cd, Ce, W e Bi. A aplicação do envoltório de SiO_2 dopado pode ocorrer tanto por meio do processo químico a úmido, quanto por meio do processo em fase de gás. Entretanto,
30 sabe-se que, com o processo em fase de gás, fundamentalmente pode ser aplicado um envoltório uniforme, do que com o processo químico a úmido.

A invenção engloba também a dopagem do envoltório de SiO_2 denso com outros elementos de dopagem, ainda não presentes para as densidades de estado de energia computadas, cujo cálculo, todavia, tal como a seguir mostrado, pode ser realizado de maneira simples. Todos os elementos de dopagem, que originam os estados de energia de acordo com a invenção no envoltório de SiO_2 dopado e que ainda não foram encontrados por experimentos químicos, são abrangidos por esta invenção. Elementos de dopagem conhecidos, que não recaem sob a invenção, são Al, B, Ge, Mg, Nb, P, Zr para o processo em fase de gás - a seco - e Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Nb, Sn, Sr, Ti, Zn, Zr para o processo químico a úmido.

Além disso, podem ser determinadas combinações adequadas de dois e mais elementos de dopagem, pelo cálculo da densidade de estado de energia, que se baseiam na interação dos estados de energia dos elementos individuais. Tais combinações vantajosas podem ser facilmente determinadas com auxílio dos cálculos de acordo com a invenção, ao contrário dos experimentos químicos, dispendiosos quanto ao tempo e aos custos, até agora realizados.

A seguir, a invenção é explicada de maneira exemplificativa, com auxílio das figuras 1 até 18.

A figura 1 mostra os estados de energia quando da transição do átomo para o sólido (retirado de: P.A. Cox: "The Electronic Structure and Chemistry of Solids", Oxford Science Publications 1987, página 13).

A figura 2 mostra a densidade de estado de energia da superfície de TiO_2 sem e com revestimento de SiO_2 .

A figura 3 mostra a densidade de estado de energia da superfície de TiO_2 com revestimento de SiO_2 e com revestimento de SiO_2 dopado com Sn.

A figura 4 mostra a densidade de estado de energia da superfície de TiO_2 com revestimento de SiO_2 e com revestimento de SiO_2 dopado com Sb.

A figura 5 mostra a densidade de estado de energia da superfície de TiO_2 com revestimento de SiO_2 e com revestimento de SiO_2 dopado com In.

A figura 6 mostra a densidade de estado de energia da superfície de TiO_2 com revestimento de SiO_2 e com revestimento de SiO_2 dopado com Ge.

5 A figura 7 mostra a densidade de estado de energia da superfície de TiO_2 com revestimento de SiO_2 e com revestimento de SiO_2 dopado com Y.

A figura 8 mostra a densidade de estado de energia da superfície de TiO_2 com revestimento de SiO_2 e com revestimento de SiO_2 dopado com Nb.

10 A figura 9 mostra a densidade de estado de energia da superfície de TiO_2 com revestimento de SiO_2 e com revestimento de SiO_2 dopado com F.

A figura 10 mostra a densidade de estado de energia da superfície de TiO_2 com revestimento de SiO_2 e com revestimento de SiO_2 dopado com Mn.

15 A figura 11 mostra a densidade de estado de energia da superfície de TiO_2 com revestimento de SiO_2 e com revestimento de SiO_2 dopado com Cu.

A figura 12 mostra a densidade de estado de energia da superfície de TiO_2 com revestimento de SiO_2 e com revestimento de SiO_2 dopado com Mo.

20 A figura 13 mostra a densidade de estado de energia da superfície de TiO_2 com revestimento de SiO_2 e com revestimento de SiO_2 dopado com Cd.

25 A figura 14 mostra a densidade de estado de energia da superfície de TiO_2 com revestimento de SiO_2 e com revestimento de SiO_2 dopado com Ce.

A figura 15 mostra a densidade de estado de energia da superfície de TiO_2 com revestimento de SiO_2 e com revestimento de SiO_2 dopado com W.

30 A figura 16 mostra a densidade de estado de energia da superfície de TiO_2 com revestimento de SiO_2 e com revestimento de SiO_2 dopado com Bi.

A figura 17 mostra a densidade de estado de energia da superfí-

cie de TiO_2 com revestimento de SiO_2 e com revestimento de SiO_2 dopado com Mg.

A figura 18 mostra a densidade de estado de energia da superfície de TiO_2 com revestimento de SiO_2 e com revestimento de SiO_2 dopado com Al.

As densidades de estado de energia foram calculadas por mecanismo quântico com auxílio do pacote de programas de computador CASTEP (Versão 4.6, 01 de junho de 2001) do fabricante Accelrys Inc., San Diego. As contas foram realizadas com o Código Funcional de Densidade CASTEP dentro da aproximação LDA (aproximação de densidade local). Informações detalhadas são publicadas por V. Milman et al. em: *International Journal of Quant. Chemistry* **77** (2000), páginas 895 até 910.

Para o titânio, foram utilizados os seguintes estados de valência, inclusive do estado de seminúcleo: 3s, 3p, 3d, 4s e 4p. Para o oxigênio, foram utilizados os estados de valência 2s e 2p, e para o silício, foram utilizados os estados de valência 3s e 3p. No caso dos elementos de dopagem, foram incluídos, para índio, ítrio e magnésio, os estados de seminúcleo 4d ou 4s e 4p ou 2p. O conjunto básico utilizado para os elementos de dopagem foi como se segue:

20	Sn:	5s, 5p, 6s, 6p, 7s
	Sb:	5s, 5p, 6s, 6p, 7s
	In:	4d, 5s, 5p, 6s, 6p, 7s
	Ge:	4s, 4p, 4d
	Y:	4s, 4p, 4d, 5s, 5p
25	Nb:	4s, 4p, 4d, 5s, 5p
	F:	2s, 2p
	Mn:	3d, 4s, 4p
	Cu:	3d, 4s, 4p
	Mo:	4s, 4p, 4d, 5s, 5p
30	Cd:	4d, 5s, 5p, 6s, 6p
	Ce:	4f, 5s, 5p, 6s, 6p, 7s, 7p, 8s
	W:	5d, 6s, 6p

Bi: 6s, 6p, 7s, 7p, 8s

Mg: 2p, 3s, 3p

Al: 3s, 3p

O corte de energia cinética para as ondas planas importou em 380 eV. Uma otimização de geometria estrutural não foi realizada, uma vez que o modelo de cálculo pôde ser avaliado e confirmado com base em resultados experimentais conhecidos (revestimento com Sn, Al, Zr e Zn). Os cálculos com modelo originam, portanto, precisão suficiente para o exame da fotoestabilidade.

Para o cálculo da densidade de estado, serviu de fundamento uma grade de acordo com o esquema de Monkhorst-Pack. Os cálculos das superfícies foram realizados de acordo com o "Método de Modelo de Slab" com uma espessura de vácuo de 10 Å.

Exemplos

A invenção é explicada com base nos Exemplos 1 até 14 (dopagem da camada de SiO₂ com um elemento de dopagem Sn, Sb, In, Ge, Y, Nb, F, Mn, Cu, Mo, Cd, Ce, W e Bi), assim como Exemplo de Comparação 1 (camada de SiO₂ pura), Exemplo de Comparação 2 (dopagem da camada de SiO₂ com Al).

O cálculo do Exemplo de Comparação 1 se baseia no recobrimento completo de uma superfície de TiO₂ (110) com uma monocamada de SiO₂. A célula unitária engloba, nesse caso, 52 átomos (Ti₈Si₈O₃₆). Transferida para o pigmento, a cobertura monomolecular calculada com SiO₂, com uma espessura de camada de cerca de 0,2 nm, corresponde a uma fração em peso de cerca de 0,3% em peso de SiO₂, em relação a TiO₂.

A fração em peso foi calculada tendo por base os seguintes valores: valor típico da superfície específica (de acordo com BET) para partículas de TiO₂, preparado de acordo com o processo de cloreto: 6,2 m²/g, espessura da camada monomolecular: 0,2 nm, densidade da camada de SiO₂: 2,2 g/cm³.

Os Exemplos 1 até 14 e os Exemplos de Comparação 2 e 3 descrevem a cobertura da superfície de TiO₂ com uma camada monomolecular de SiO₂, a qual foi dopada na razão em átomos de 1 (elemento de do-

pagem X) : 7 (Si), isto é, a célula unitária abrange $Ti_8Si_7X_1O_{36}$. Transferida para o pigmento de TiO_2 , são originadas as seguintes frações em peso dos elementos de dopagem, calculadas como óxido e em relação ao TiO_2 :

- Exemplo 1: cerca de 0,10% em peso de SnO_2 ,
- 5 Exemplo 2: cerca de 0,09% em peso de Sb_2O_3 ,
- Exemplo 3: cerca de 0,09% em peso de In_2O_3 ,
- Exemplo 4: cerca de 0,07% em peso de GeO_2 ,
- Exemplo 5: cerca de 0,14% em peso de Y_2O_3 ,
- Exemplo 6: cerca de 0,09% em peso de Nb_2O_5 ,
- 10 Exemplo 7: cerca de 0,01% em peso de F,
- Exemplo 8: cerca de 0,06% em peso de MnO_2 ,
- Exemplo 9: cerca de 0,06% em peso de CuO ,
- Exemplo 10: cerca de 0,10% em peso de MoO_3 ,
- Exemplo 11: cerca de 0,09% em peso de CdO ,
- 15 Exemplo 12: cerca de 0,12% em peso de CeO_2 ,
- Exemplo 13: cerca de 0,16% em peso de WO_3 ,
- Exemplo 14: cerca de 0,09% em peso de Bi_2O_3 ,
- Exemplo de Comparação 2: cerca de 0,03% em peso de MgO ,
- Exemplo de Comparação 3: cerca de 0,04% em peso de Al_2O_3 .

20 Resultados

Resultado dos cálculos CASTEP de mecanismo quântico é a estrutura eletrônica. Essa pode ser analisada em forma de estruturas de banda (bandas de energia resolvidas localmente) ou das densidades de estado (estados de energia integrados).

25 A figura 1 mostra uma representação de diagrama de blocos simplificada (d) para a estrutura eletrônica. A representação em diagrama de blocos reproduz, neste caso, somente a amplitude de banda de energia e a posição da banda de energia. Para a distribuição dos estados de energia dentro da banda de energia, recorre-se à densidade de estado (e).

30 A figura 2 mostra a ação de um revestimento de SiO_2 não dopado, puro (Exemplo de Comparação 1) sobre a fotoatividade do TiO_2 : a densidade de estado calculada da superfície de TiO_2 -(110) pura está representada com

linhas tracejadas, a superfície do SiO_2 revestido está representada de maneira contínua. O efeito positivo do revestimento de SiO_2 sobre a fotoestabilidade se baseia, por um lado, na diminuição da densidade de estado na banda de condução (BC) próximo ao intervalo de banda, em comparação à superfície de TiO_2 não revestida, por meio do que a transferência de pares elétron-vacante para a matriz circundante é diminuída. Por outro lado, o efeito positivo é reforçado pelo fato de que ocorre, adicionalmente, uma diminuição da densidade de estado na banda de valência (BV) próximo ao intervalo de banda.

A figura 3 mostra a ação da dopagem da camada de SiO_2 com Sn (Exemplo 1) sobre as densidades de estado em comparação com o revestimento de SiO_2 puro. Aqui, ocorre uma outra diminuição da densidade de estado de BV próximo ao intervalo de banda, o que conduz a uma fotoestabilidade aperfeiçoada.

As figuras 4 até 8 mostram a ação respectiva da dopagem da camada de SiO_2 com Sb (Exemplo 2, figura 4), In (Exemplo 3, figura 5), Ge (Exemplo 4, figura 6), Y (Exemplo 5, figura 7) ou Nb (Exemplo 6, figura 8). Em cada caso, de maneira surpreendente, pode-se reconhecer uma diminuição da densidade de estado de BV próximo ao intervalo de banda, de modo que esses revestimentos conduzem a um aumento da fotoestabilidade.

Dopagem do mesmo tipo da camada de SiO_2 com os elementos Zr ou Zn conduzem igualmente à estabilidade aperfeiçoada em comparação a uma camada de SiO_2 não dopada.

As figuras 9 até 16 exibem a ação respectiva da dopagem da camada de SiO_2 com F (Exemplo 7, figura 9), com Mn (Exemplo 8, figura 10), com Cu (Exemplo 9, figura 11), com Mo (Exemplo 10, figura 12), com Cd (Exemplo 11, figura 13), com Ce (Exemplo 12, figura 14), com W (Exemplo 13, figura 15 ou com Bi (Exemplo 14, figura 16). A dopagem da camada de SiO_2 com F, Mn, Cu, Mo, Cd, Ce, W ou Bi, de maneira surpreendente, a estados de energia adicionais dentro do intervalo de banda, que atuam como centros de recombinação para pares elétron-vacante e, com isto, de maneira que eleva a estabilidade.

A figura 17 mostra a ação da dopagem da camada de SiO_2 com

Mg (Exemplo de Comparação 2) sobre as densidades de estado. Aqui, ocorre um aumento da densidade de estado próximo ao intervalo de banda, de modo que uma dopagem da camada de SiO_2 com Mg conduz a perda de fotoestabilidade.

5 A figura 18 mostra a ação da dopagem da camada de SiO_2 com Al (Exemplo de Comparação 3) para as densidades de estado. Aqui, ocorre igualmente um aumento da densidade de estado de BV próximo do intervalo de banda, de modo que uma dopagem da camada de SiO_2 com Al igualmente conduz a uma perda de fotoestabilidade.

10 Os resultados dos cálculos de estado de energia se correlacionam bem com os valores de fotoestabilidade determinados em amostras dopadas experimentalmente. Com auxílio do método de cálculo aqui descrito podem, por conseguinte, serem determinados, de maneira dirigida, elementos de dopagem adequados para o aumento da fotoestabilidade de pigmentos de TiO_2 com envoltório de SiO_2 denso (pigmentos de pele densa),
15 como pelo método de "tentativa e erro" de experimentos químicos. Com base nesta invenção, o versado na técnica pode calcular e prever, também para outros elementos de dopagem e combinações de elementos de dopagem, aqui não mencionados, a sua tendência para o aperfeiçoamento da
20 fotoestabilidade de pigmentos de pele densa. Dos inventores, são conhecidos os seguintes elementos de dopagem, já determinados experimentalmente e divulgados no estado da técnica: Al, B, Ge, Mg, Nb, P, Zr para o processo em fase de gás, e Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Nb, Sn, Sr, Ti, Zn, Zr, para o processo químico a úmido.

25 Condução de processo

 Processos para o revestimento das partículas de dióxido de titânio com SiO_2 denso são conhecidos como tais. As variantes de processo tradicionais são conduzidas por meio da fase aquosa. Para tal, é preparada uma suspensão de partículas de TiO_2 , eventualmente, misturado com um
30 agente de dispersão e, eventualmente, moído a úmido. A deposição do envoltório de SiO_2 denso ocorre, usualmente, por adição de soluções de silicato de metal alcalino e condução do valor de pH adequada.

O elemento de dopagem é adicionado em forma de uma solução de sal, em conjunto com a solução de silicato ou, separadamente, antes ou depois da adição da solução de silicato. Do versado na técnica são conhecidos os compostos adequados e as quantidades necessárias para o aumento do valor de pH, a fim de originar um envoltório denso.

A dopagem de acordo com a invenção do envoltório de SiO_2 denso pode ser conseguida, por exemplo, por adição dos seguintes sais à suspensão, sendo que esta compilação não deve ser entendida como limitação da invenção.

10 Dopagem com Sb: cloreto de antimônio, cloreto de óxido de antimônio, fluoreto de antimônio, sulfato de antimônio

Dopagem com In: cloreto de índio, sulfato de índio

Dopagem com germânio: cloreto de germânio, germanatos

Dopagem com Y: cloreto de ítrio, fluoreto de ítrio

15 Dopagem com Nb: cloreto de nióbio, niobatos

Dopagem com F: fluoreto de hidrogênio, fluoretos

Dopagem com Mn: cloreto de manganês, sulfato de manganês

Dopagem com Cu: cloreto de cobre, sulfato de cobre

Dopagem com Mo: cloreto de molibdênio, molibdatos

20 Dopagem com Cd: cloreto de cádmio, sulfato de cádmio

Dopagem com Ce: nitrato de cério, sulfato de cério

Dopagem com W: tungstatos

Dopagem com Bi: nitrato de bismuto, sulfato de bismuto

25 Em uma concretização especialmente preferida, é aplicada adicionalmente, de acordo com métodos conhecidos, uma camada exterior de hidrato de óxido de alumínio sobre as partículas.

Em uma outra concretização da invenção, é depositado o envoltório de SiO_2 denso, a partir da fase de gás, sobre a superfície das partículas. Para isso, são conhecidos diferentes processos.

30 Por exemplo, o revestimento pode ocorrer em leito fluidizado, em temperaturas abaixo de cerca de 1.000°C . Tais processos são descritos na patente norte-americana de número 3.552.995, na patente britânica de número 1

330 157 ou no documento norte-americano de número 2001 0041217 A1.

Alternativamente, ocorre o revestimento no reator tubular diretamente a seguir à formação de partículas de TiO_2 no processo de cloreto; estes processos são descritos, por exemplo, nas patentes ou nos pedidos de patente de números WO 98/036441 A1, EP 0 767 759 B1, EP 1042 408 B1 e
5 WO 01/081410 A2. No caso do revestimento no reator tubular, usualmente, é empregado, como composto precursor para o SiO_2 , um halogeneto de silício, especialmente SiCl_4 , o qual, via-de-regra, é alimentado a jusante da corrente do local da adução conjunta dos reagentes TiCl_4 e AlCl_3 com o gás
10 contendo oxigênio. Por exemplo, o pedido de número WO 01/081410 A2 indica que o halogeneto de silício é aduzido em um local, onde a reação de formação de TiO_2 está terminada em pelo menos 97%. Em todo caso, as temperaturas devem se situar, na introdução, acima de 1.000°C , de preferência, acima de 1.200°C . O composto precursor de SiO_2 é oxidado e se
15 precipita como envoltório de óxido de silício denso, sobre a superfície das partículas de TiO_2 . Ao contrário da condução de processo químico a úmido, no tratamento em fase de gás, são originadas camadas de óxido livres de água e de hidrato, que meramente adsorvem, na superfície, íons hidroxila e moléculas de água.

20 O elemento de dopagem é igualmente adicionado como composto precursor, ou em paralelo com o composto precursor de SiO_2 ou a montante da corrente ou a jusante da corrente, na corrente de partículas. Aqui, a temperatura da corrente de partículas tem que se situar, no local da introdução, acima de 1.000°C , de preferência, acima de 1.200°C . Compos-
25 tos precursores adequados para os diferentes elementos de dopagem são os seguintes compostos, sem que esta compilação seja entendida como limitação da invenção:

Dopagem com Sn: halogeneto de estanho, tal como cloreto de estanho

30 Dopagem com Sb: halogeneto de antimônio, tal como cloreto de antimônio

Dopagem como In: halogeneto de índio, tal como cloreto de índio

- Dopagem com Y: halogeneto de ítrio, tal como cloreto de ítrio
- Dopagem com Zr: halogeneto de Zr, tal como cloreto de zircônio
- Dopagem com Zn: halogeneto de zinco, tal como cloreto de zinco
- Dopagem com Nb: halogeneto de nióbio, cloreto de nióbio
- 5 Dopagem com F: flúor, fluoreto de hidrogênio, fluoretos
- Dopagem com Mn: cloreto de manganês
- Dopagem com Cu: cloreto de cobre
- Dopagem com Mo: cloreto de molibdênio
- Dopagem com Cd: cloreto de cádmio
- 10 Dopagem com Ce: cloreto de Ce
- Dopagem com W: cloreto de tungstênio
- Dopagem com Bi: cloreto de bismuto

Em uma concretização especialmente preferida, é aplicada, adicionalmente, uma camada externa de óxido de alumínio sobre as partículas, introduzindo-se, a jusante da corrente, um composto precursor de óxido de alumínio adequado, tal como, por exemplo, $AlCl_3$, na corrente de partículas.

A seguir, podem ser ulteriormente reconicionados, de acordo com métodos conhecidos, os pigmentos de dióxido de titânio, dotados com envoltórios de SiO_2 densos, dopados, independentemente do fato de se o revestimento ocorre na suspensão ou na fase de gás. Por exemplo, podem ser aplicadas outras camadas inorgânicas de um ou mais óxidos de metal. Além disso, pode ocorrer um outro tratamento de superfície com nitrato e/ou um tratamento de superfície orgânico. Os compostos conhecidos pelo versado na técnica, para o tratamento de superfície orgânico de partículas de pigmento de dióxido de titânio, são também adequados para o tratamento de superfície orgânico das partículas de acordo com a invenção, por exemplo, organo-silanos, organo-siloxanos, organo-fosfonatos, etc, ou poliálcoois, tais como trimetiletano (TME) ou trimetilpropano (TMP), e assim por diante.

As partículas de pigmento de dióxido de titânio são adequadas para a aplicação em plásticos, tintas, lacas e papéis. Elas podem ser utilizadas também como base de partida para uma suspensão, para a preparação de, por exemplo, papel ou revestimentos.

REIVINDICAÇÕES

1. Partículas de pigmento de dióxido de titânio, cuja superfície está revestida um envoltório de SiO_2 denso depositado a partir da fase de gás e dopado com pelo menos um elemento de dopagem, sendo que o envoltório de SiO_2 é caracterizado pelo fato de que, pela dopagem com pelo menos um elemento de dopagem, são diminuídas as densidades de estado de energia na banda de valência e/ou na banda de condução próximo ao intervalo de banda ou são originados estados de energia adicionais no intervalo de banda, e sendo que são excluídos elementos de dopagem a partir do grupo Al, B, Ge, Mg, Nb, P e Zr.

2. Partículas de pigmento de dióxido de titânio, cuja superfície está revestida com um envoltório de SiO_2 denso, depositado a partir da fase de gás e dopado com pelo menos um elemento de dopagem, sendo que o elemento de dopagem é escolhido a partir do grupo Sn, Sb, In, Y, Zn, F, Mn, Cu, Mo, Cd, Ce, W e Bi, assim como misturas destes.

3. Partículas de pigmento de dióxido de titânio, cuja superfície está revestida com um envoltório de SiO_2 denso, originado em um processo a úmido e dopado com pelo menos um elemento de dopagem, sendo que o envoltório de SiO_2 é caracterizado pelo fato de que, pela dopagem com pelo menos um elemento de dopagem, são diminuídas as densidades de estado de energia na banda de valência e/ou na banda de condução próximo ao intervalo de banda ou são gerados estados de energia adicionais no intervalo de banda, e sendo que são excluídos os elementos de dopagem a partir do grupo Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, Zn e Zr.

4. Partículas de pigmento de dióxido de titânio, cuja superfície está revestida com um envoltório de SiO_2 denso, originado em um processo a úmido e dopado com pelo menos um elemento de dopagem, sendo que o elemento de dopagem é escolhido a partir do grupo Sb, In, Ge, Y, Nb, F, Mo, Ce, W e Bi, assim como misturas destes.

5. Partículas de pigmento de dióxido de titânio, de acordo com uma das reivindicações 1 até 4, caracterizadas pelo fato de que elas estão revestidas com uma camada adicional a partir de óxido de alumínio ou hidra-

to de óxido de alumínio.

6. Partículas de pigmento de dióxido de titânio, de acordo com uma das reivindicações 1 até 4, caracterizadas pelo fato de que o teor em silício do envoltório denso importa em 0,1 até 6,0% em peso, de preferência, em 0,2 até 5 4,0% em peso, calculado como SiO_2 e em relação ao pigmento total.

7. Partículas de pigmento de dióxido de titânio, de acordo com uma das reivindicações 1 até 4, caracterizadas pelo fato de que o teor em elementos de dopagem do envoltório denso importa em 0,01 até 3,0% em peso, de preferência, em 0,05 até 2,0% em peso, calculado como óxido ou, 10 no caso de F, calculado como elemento, e em relação ao pigmento total.

8. Partículas de pigmento de dióxido de titânio, de acordo com a reivindicação 5, caracterizadas pelo fato de que o teor em alumínio da outra camada importa em 0,5 até 6,0% em peso, de preferência, em 1,0 até 4,0% em peso, calculado como Al_2O_3 e em relação ao pigmento total.

15 9. Processo para a preparação de partículas de pigmento de dióxido de titânio, cuja superfície está revestida com um envoltório de SiO_2 denso, dopado com pelo menos um elemento de dopagem, englobando as etapas:

a) reação de tetracloreto de titânio, na fase de gás, com um halogeneto de alumínio e um gás contendo oxigênio, em um reator, em uma 20 temperatura acima de 1.000°C , a fim de se conseguir uma corrente de partículas, que contenha partículas de TiO_2 ,

b) colocação em contato da corrente de partículas com pelo menos dois compostos, sendo que o primeiro composto é um composto precursor de óxido de silício e o segundo composto é escolhido a partir do grupo consistindo 25 em compostos precursores de óxido de Sn, Sb, In, Y, Zn, Mn, Cu, Mo, Cd, Ce, W, Bi e compostos precursores de F, assim como misturas destes,

c) resfriamento da corrente de partículas, a fim de se conseguir partículas de pigmento, que estejam revestidas com um envoltório de SiO_2 denso, dopado com pelo menos um elemento de dopagem, sendo que os 30 materiais de dopagem são escolhidos a partir do grupo Sn, Sb, In, Y, Zn, F, Mn, Cu, Mo, Cd, Ce, W e Bi, assim como misturas destes.

10. Processo para a preparação de partículas de pigmento de

dióxido de titânio, cuja superfície está revestida com um envoltório de SiO_2 denso, dopado com pelo menos um elemento de dopagem, englobando as etapas:

5 a) colocação à disposição de uma suspensão aquosa de partículas de TiO_2 com um valor de pH acima de 10,

b) adição de uma solução aquosa de um componente de silício alcalino e pelo menos uma solução aquosa de um componente contendo elemento de dopagem, sendo que o elemento de dopagem é escolhido a partir do grupo Sb, In, Ge, Y, Nb, F, Mo, Ce, W e Bi, assim como misturas destes,

10 c) deposição de um envoltório de SiO_2 denso dopado com pelo menos um elemento de dopagem, sobre a superfície das partículas, por diminuição do valor de pH da suspensão para um valor abaixo de 9, de preferência, para abaixo de 8, sendo que os elementos de dopagem são escolhidos a partir do grupo Sb, In, Ge, Y, Nb, F, Mo, Ce, W e Bi, assim como misturas destes.

15 11. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que é aplicada uma outra camada a partir de óxido de alumínio, a partir da fase de gás, sobre a superfície das partículas.

20 12. Processo, de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que é aplicada uma outra camada a partir de hidrato de óxido de alumínio, em um processo a úmido.

25 13. Processo, de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o teor em silício do envoltório denso importa em 0,1 até 6,0% em peso, de preferência, em 0,2 até 4,0% em peso, calculado como SiO_2 e em relação do pigmento total.

30 14. Processo, de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o teor em elemento de dopagem no envoltório denso importa em 0,01 até 3,0% em peso, de preferência, em 0,05 até 2,0% em peso, calculado como óxido ou, no caso de F, calculado como elemento e em relação ao pigmento total.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que o teor em alumínio da outra camada importa em 0,5

até 6,0% em peso, de preferência, em 1,0 até 4,0% em peso, calculado como Al_2O_3 e em relação ao pigmento total.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 9, 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que, como compostos precursores para SiO_2 e para os
5 óxidos dos elementos de dopagem, são utilizados os halogenetos correspondentes, especialmente os cloretos correspondentes.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que é aplicado adicionalmente um revestimento orgânico.

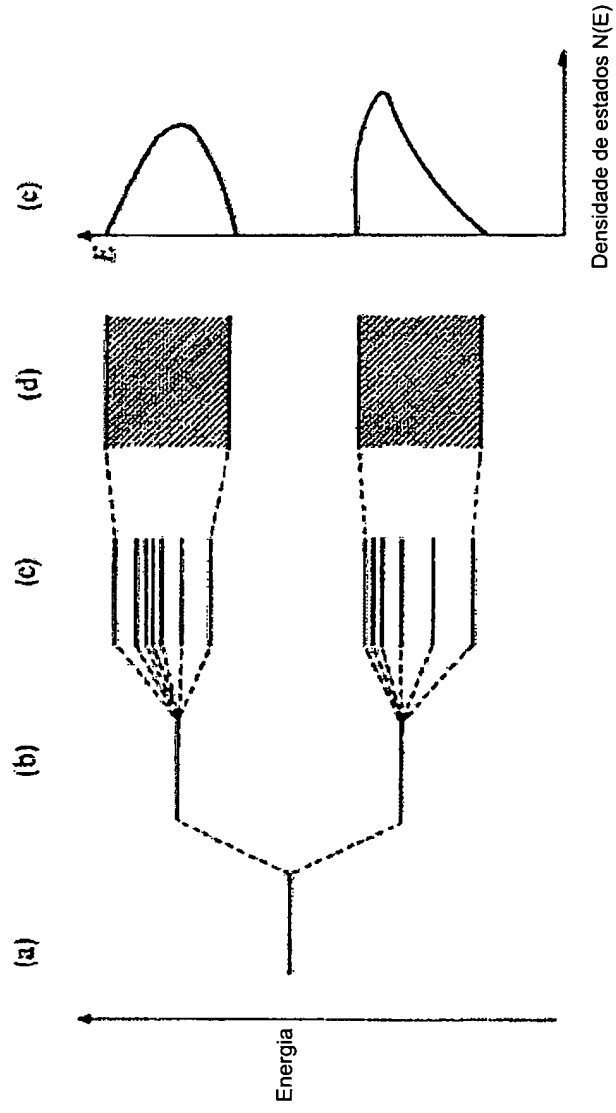
18. Partículas de pigmento de dióxido de titânio, preparadas como
10 definidas em uma ou mais das reivindicações 9 até 17.

19. Aplicação das partículas de pigmento de dióxido de titânio, como definidas em uma ou mais das reivindicações 1 até 8, ou como definidas na reivindicação 18, em plásticos, tintas, lacas, papéis.

20. Aplicação das partículas de pigmento de dióxido de titânio,
15 como definidas em uma ou mais das reivindicações 1 até 8, ou como definida na reivindicação 18, como base de partida para suspensões para a preparação de papel ou revestimentos.

21. Produtos contendo partículas de pigmento de dióxido de titânio, como definidas em uma ou mais das reivindicações 1 até 8 ou como
20 definidas na reivindicação 18.

Fig.1



Energias de orbitais: (a) Átomo, (b) Molécula pequena, (c) Molécula grande
 (d) Sólido e
 (e) Densidade de estado correspondente

Fig.2

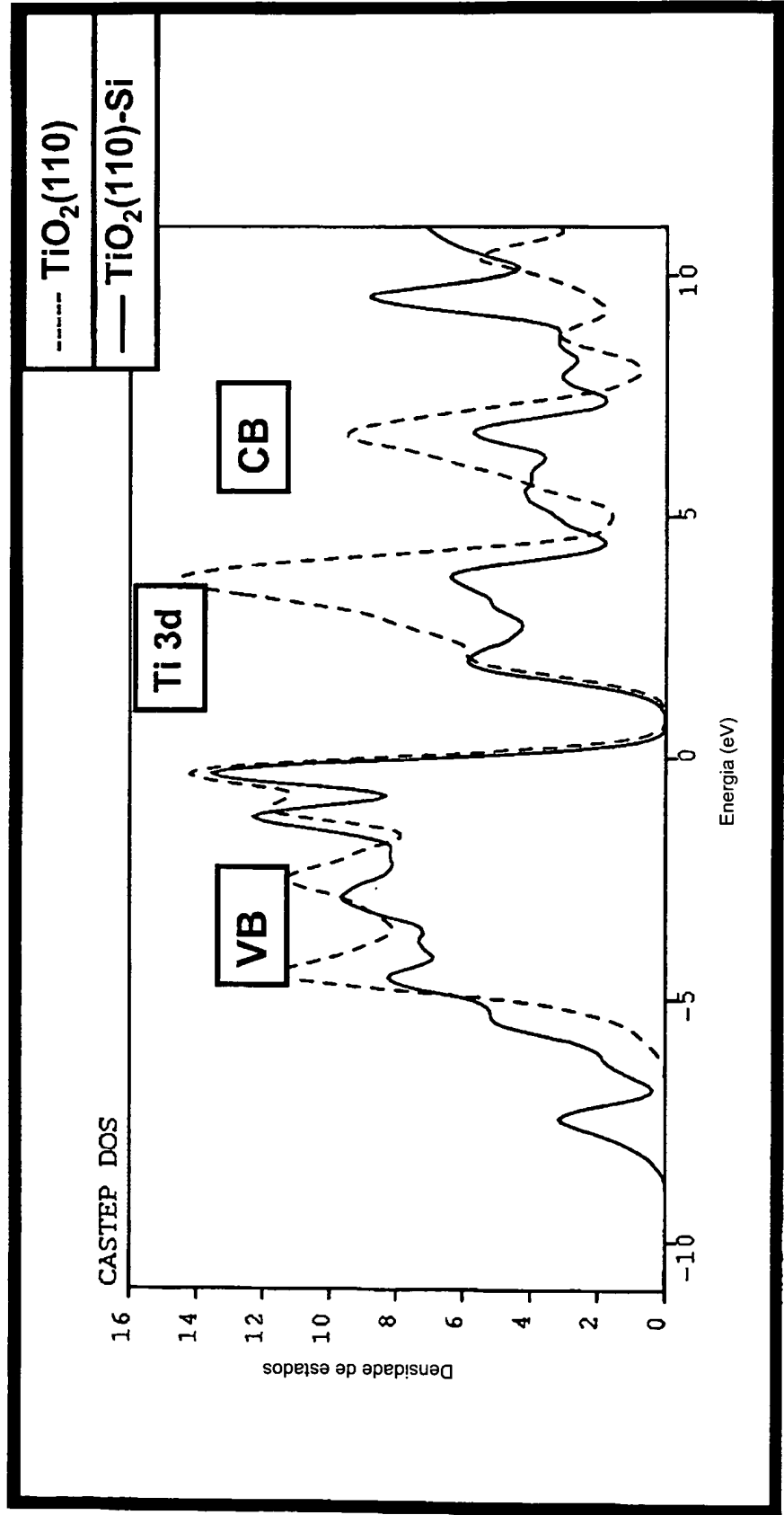


Fig.3

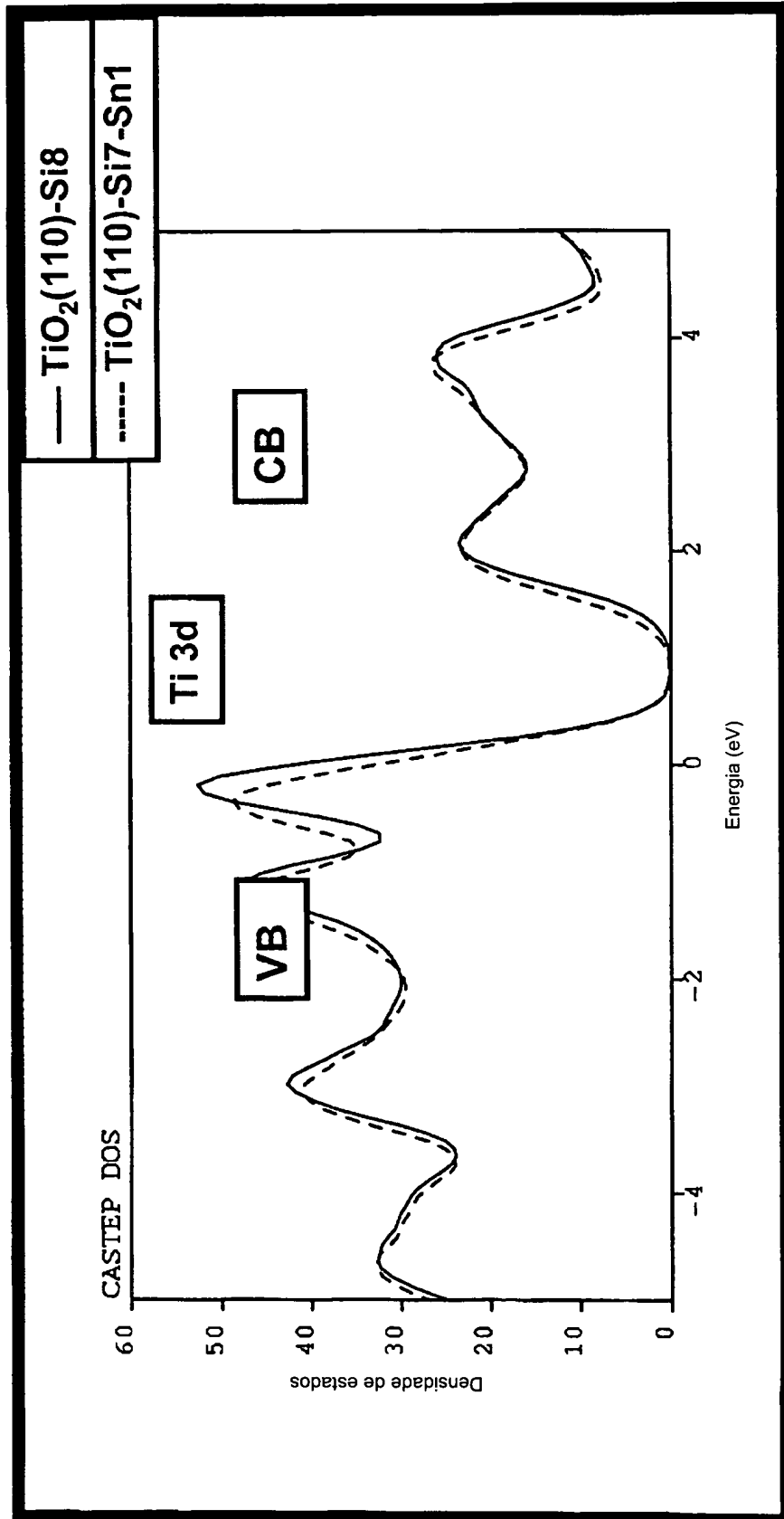


Fig.4

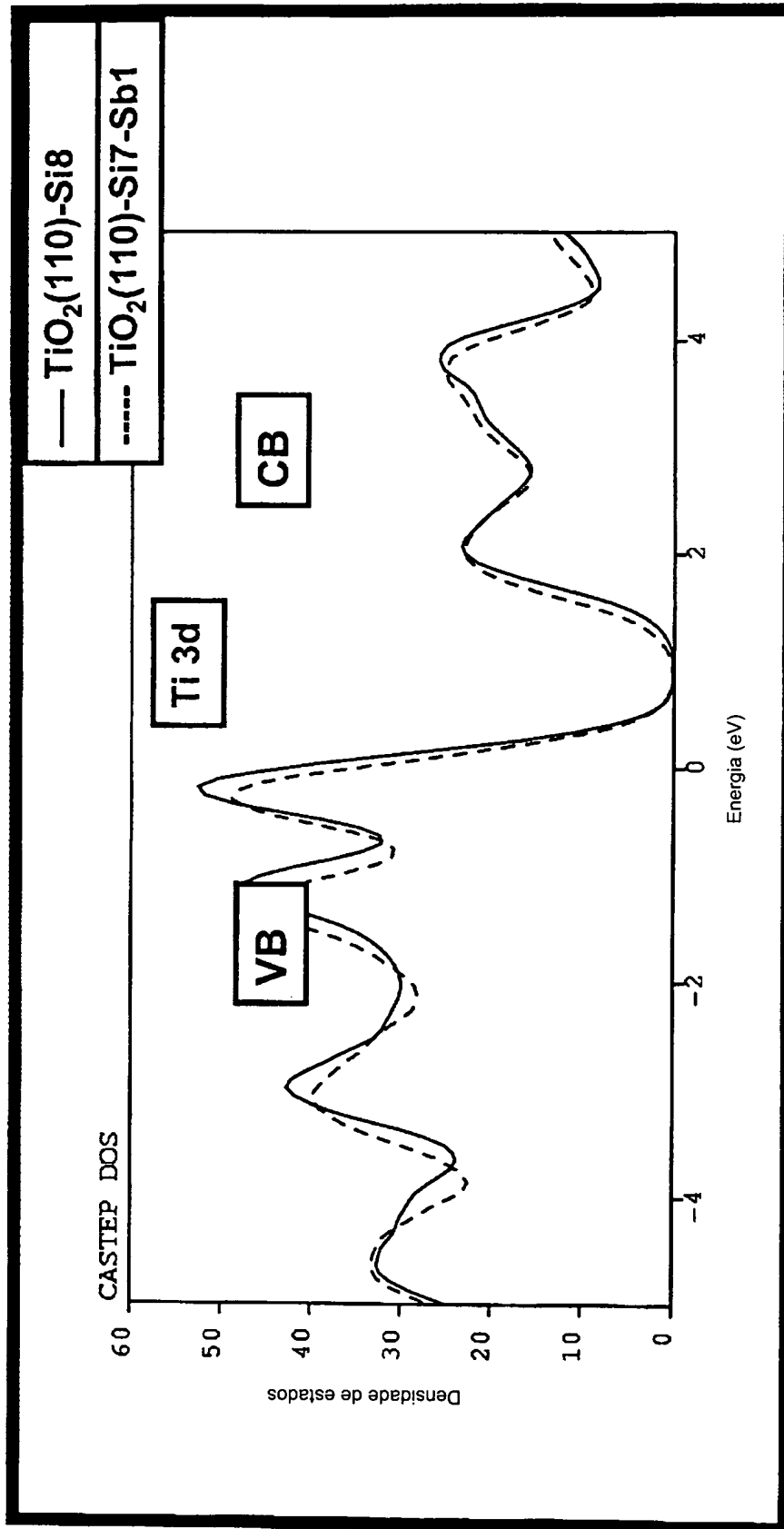


Fig.5

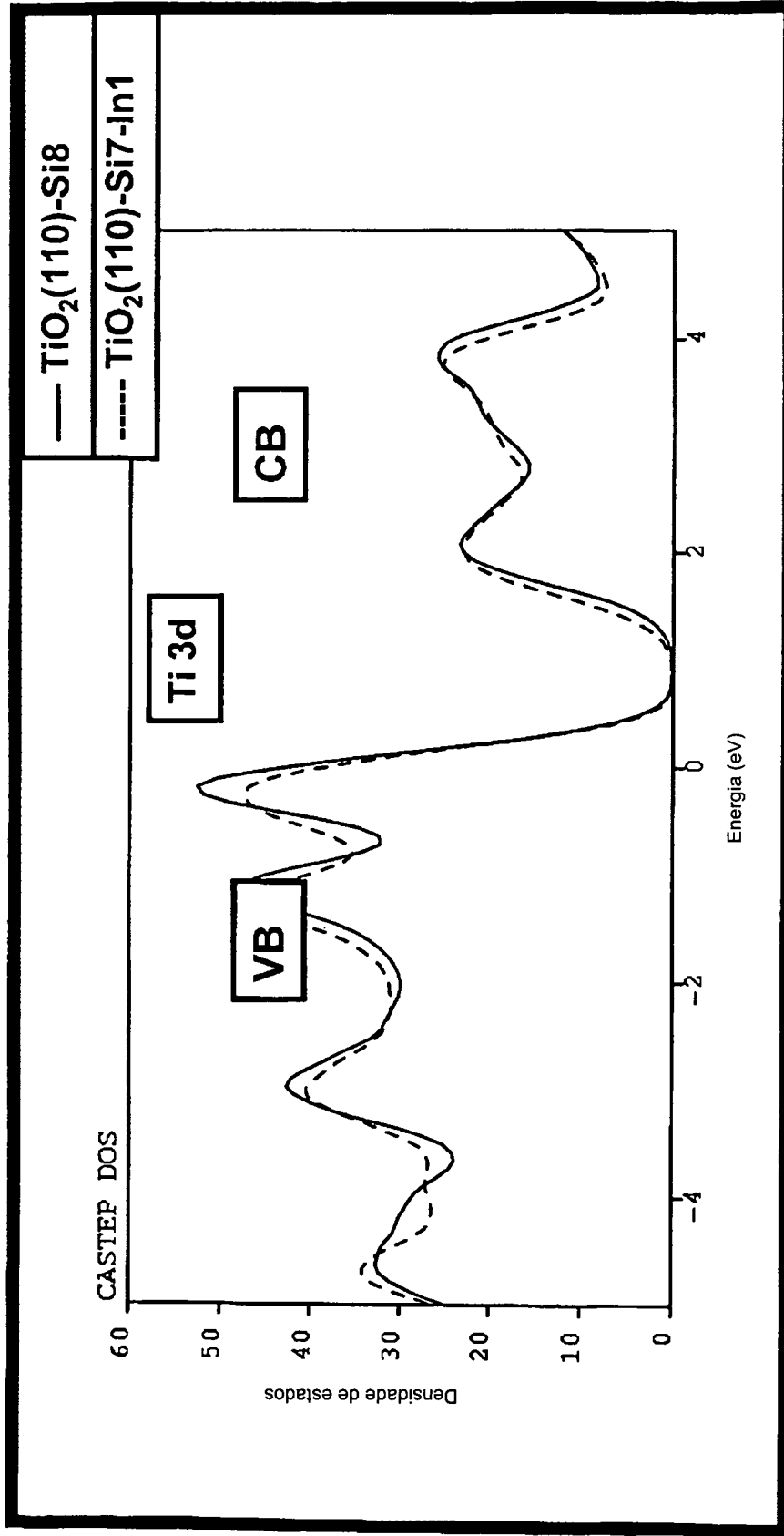


Fig.6

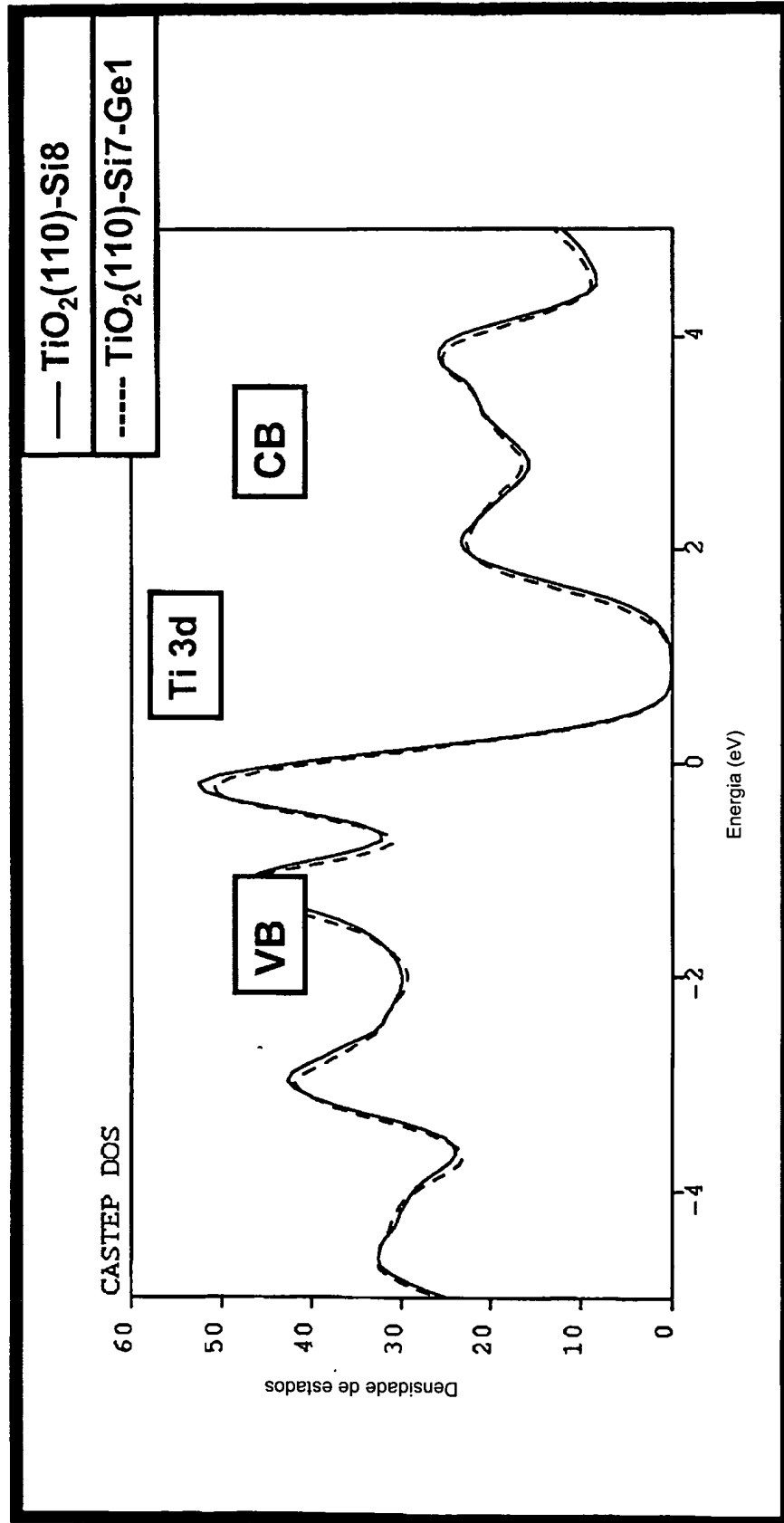


Fig.7

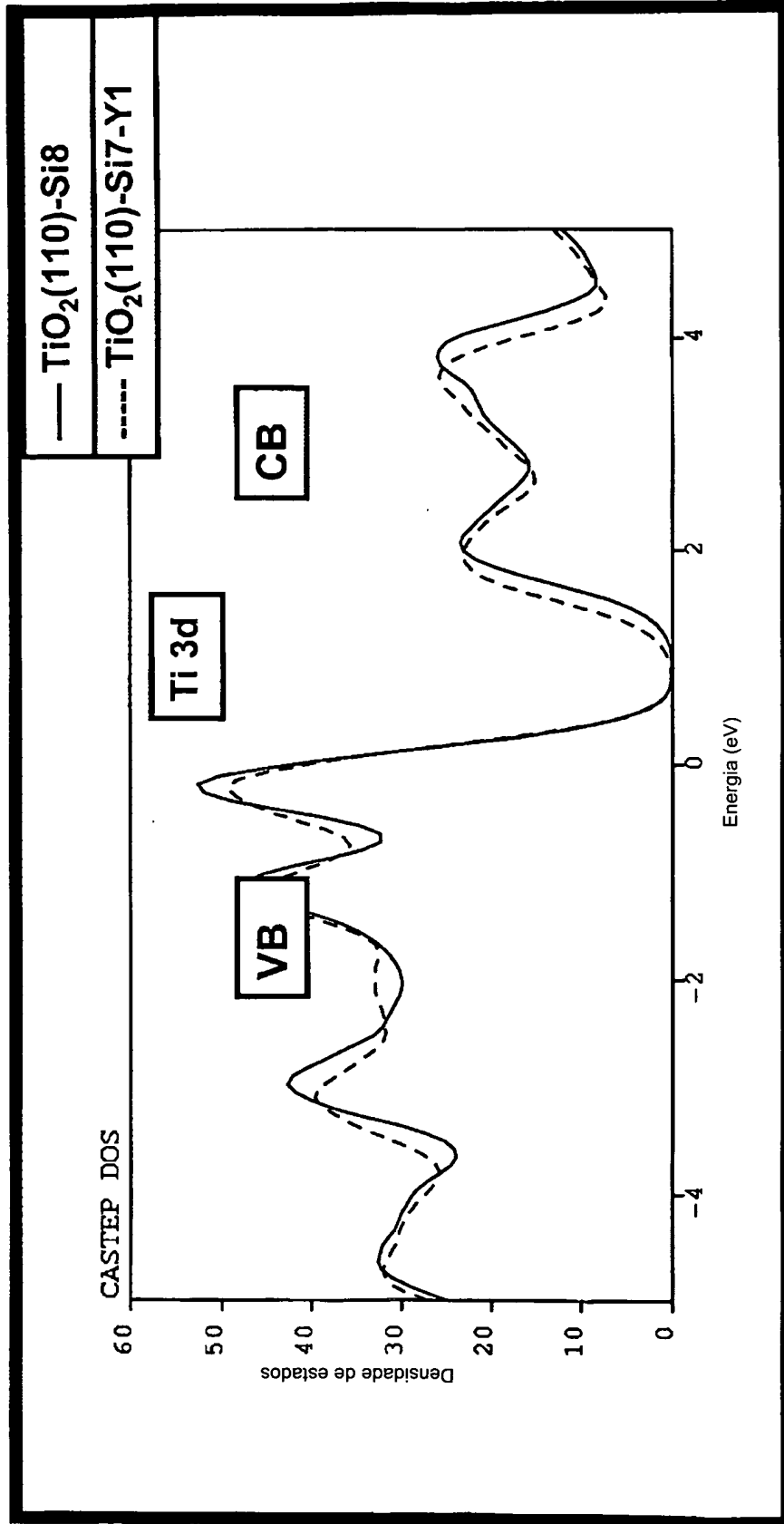


Fig.8

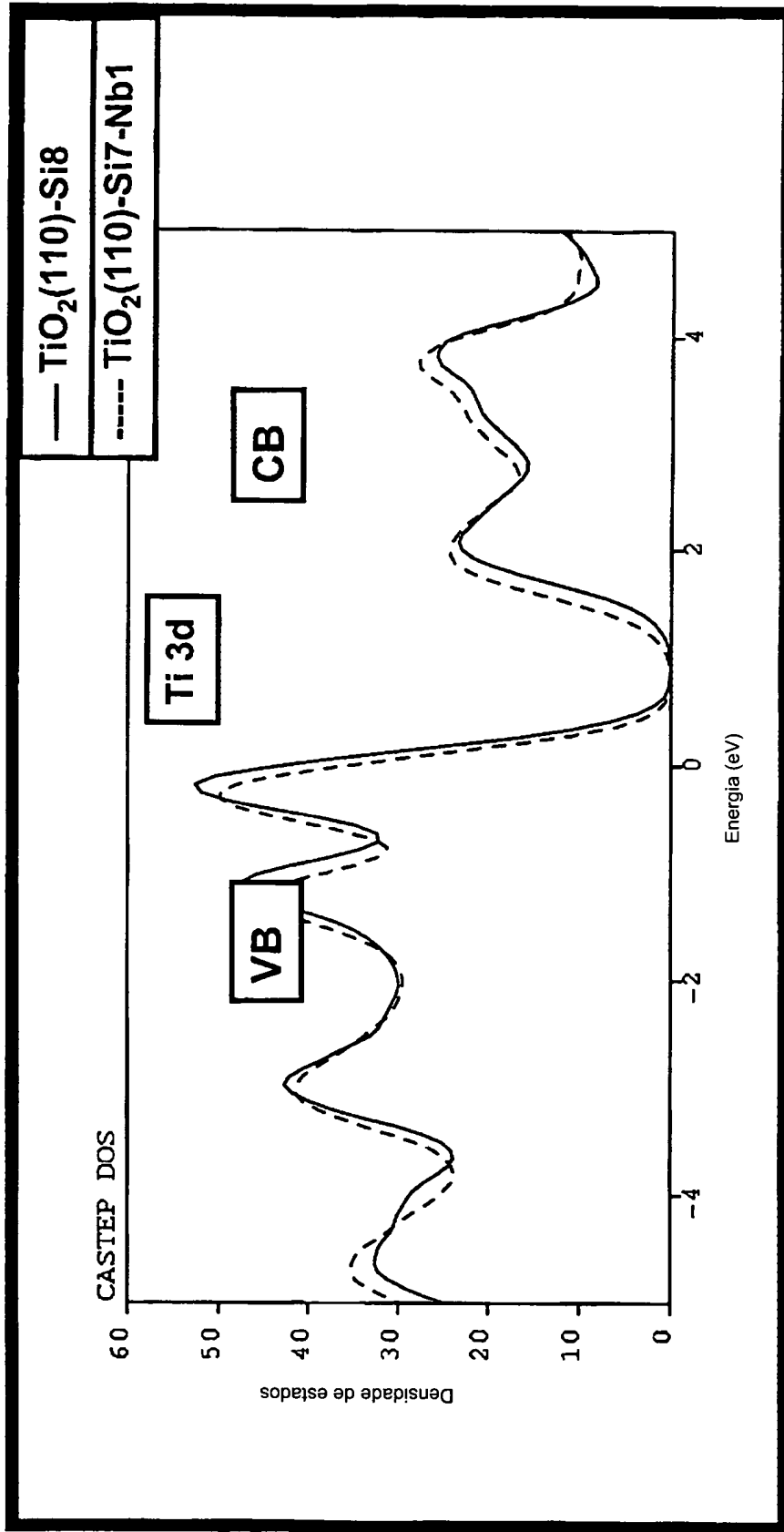


Fig.9

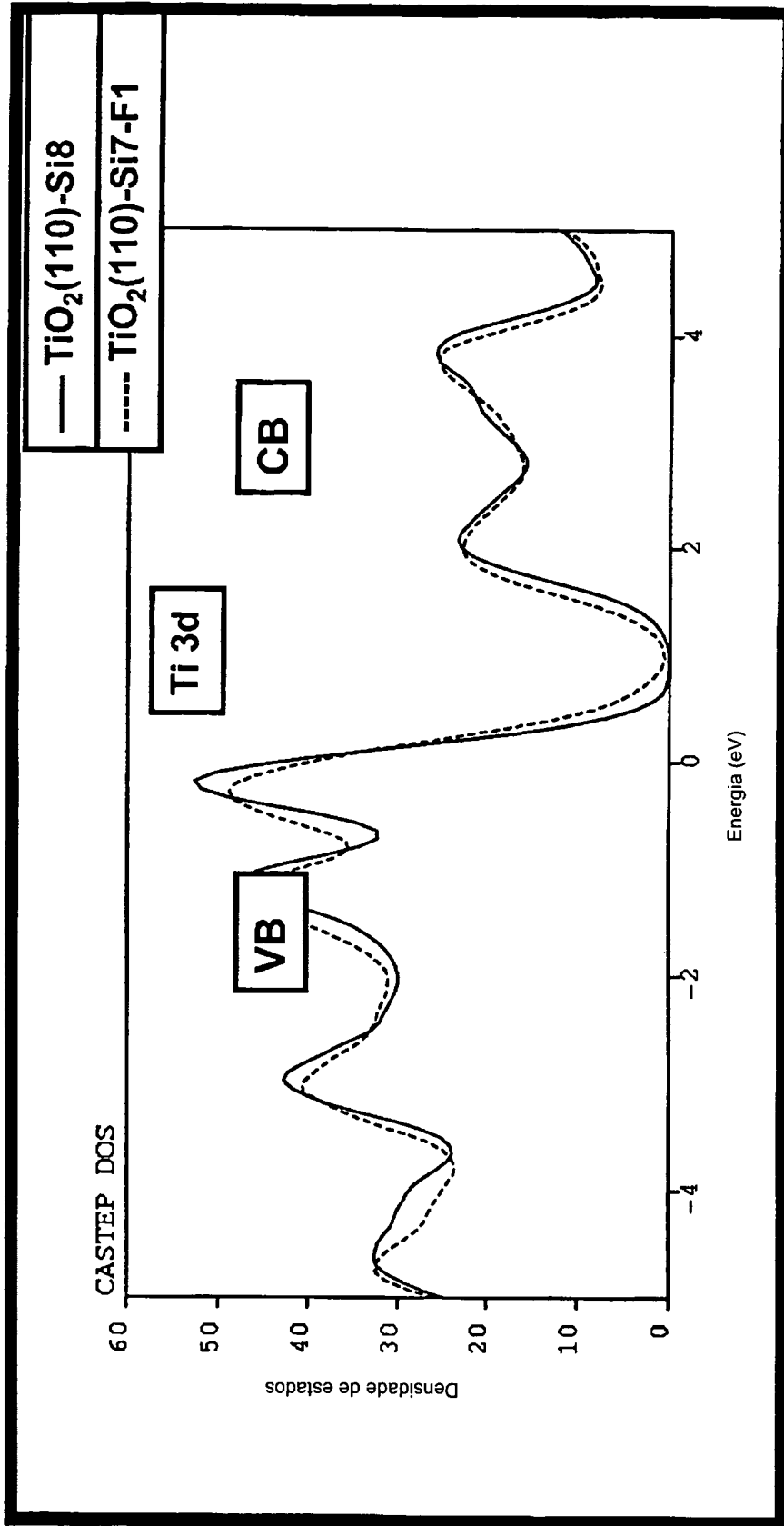


Fig.10

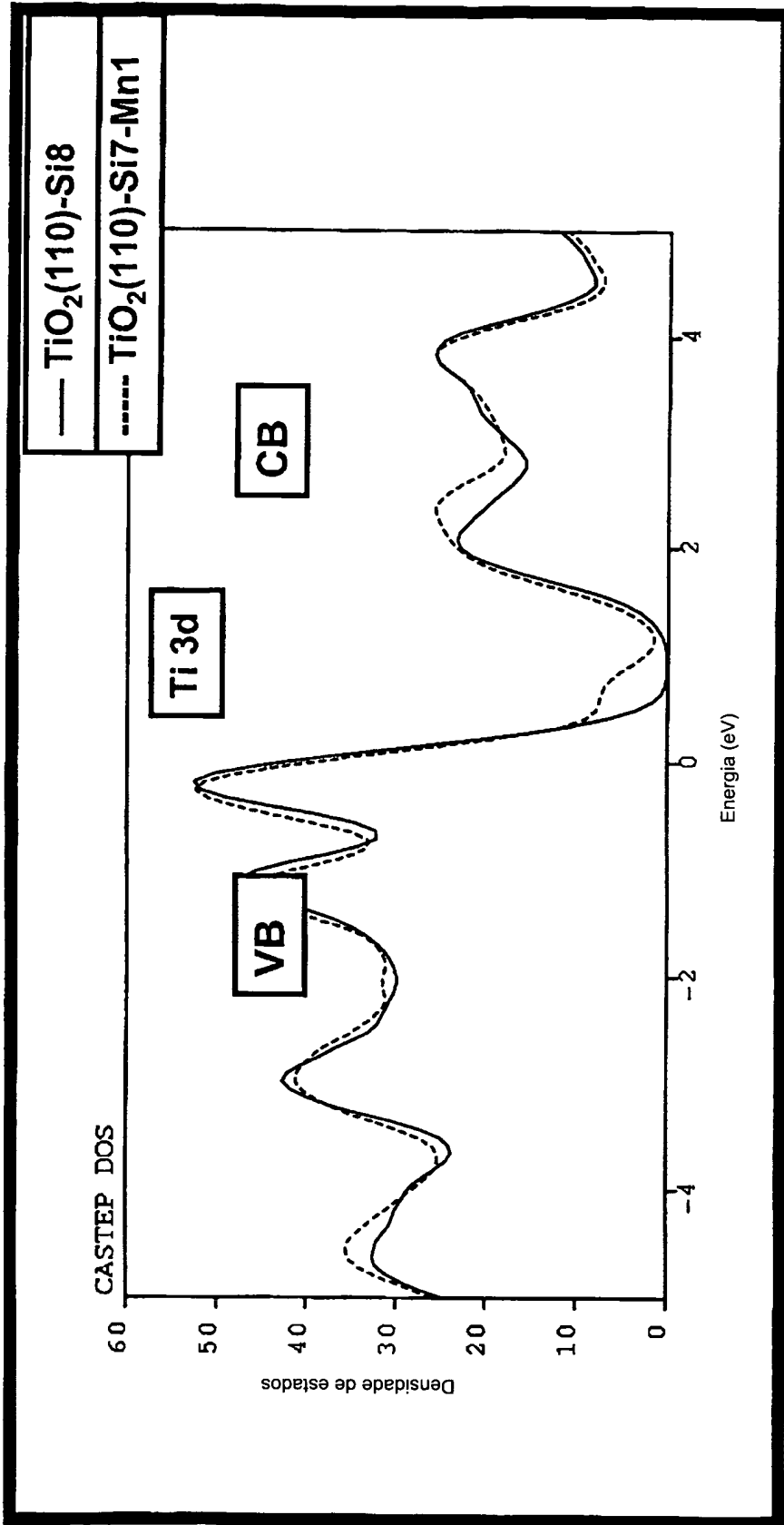


Fig.11

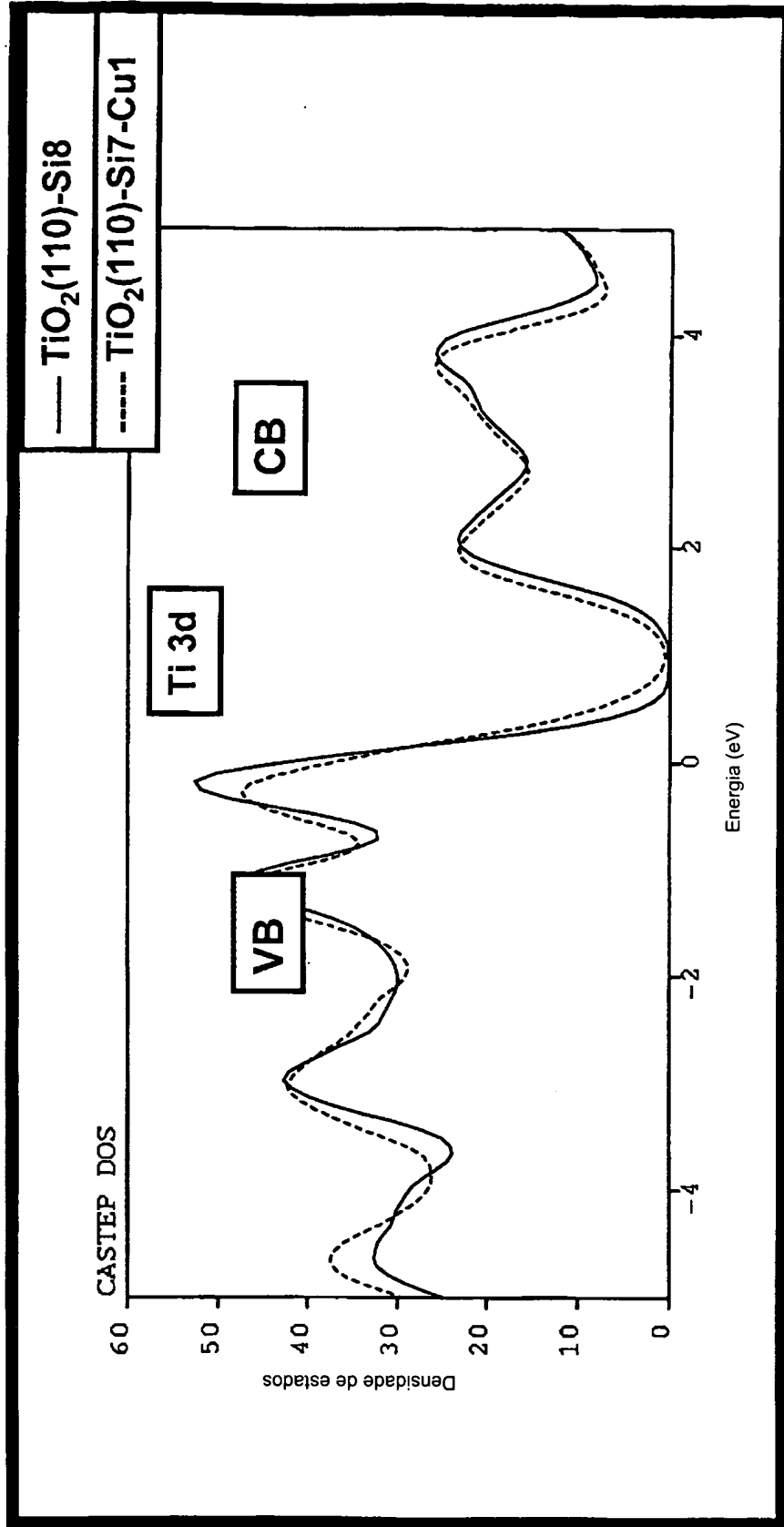


Fig.12

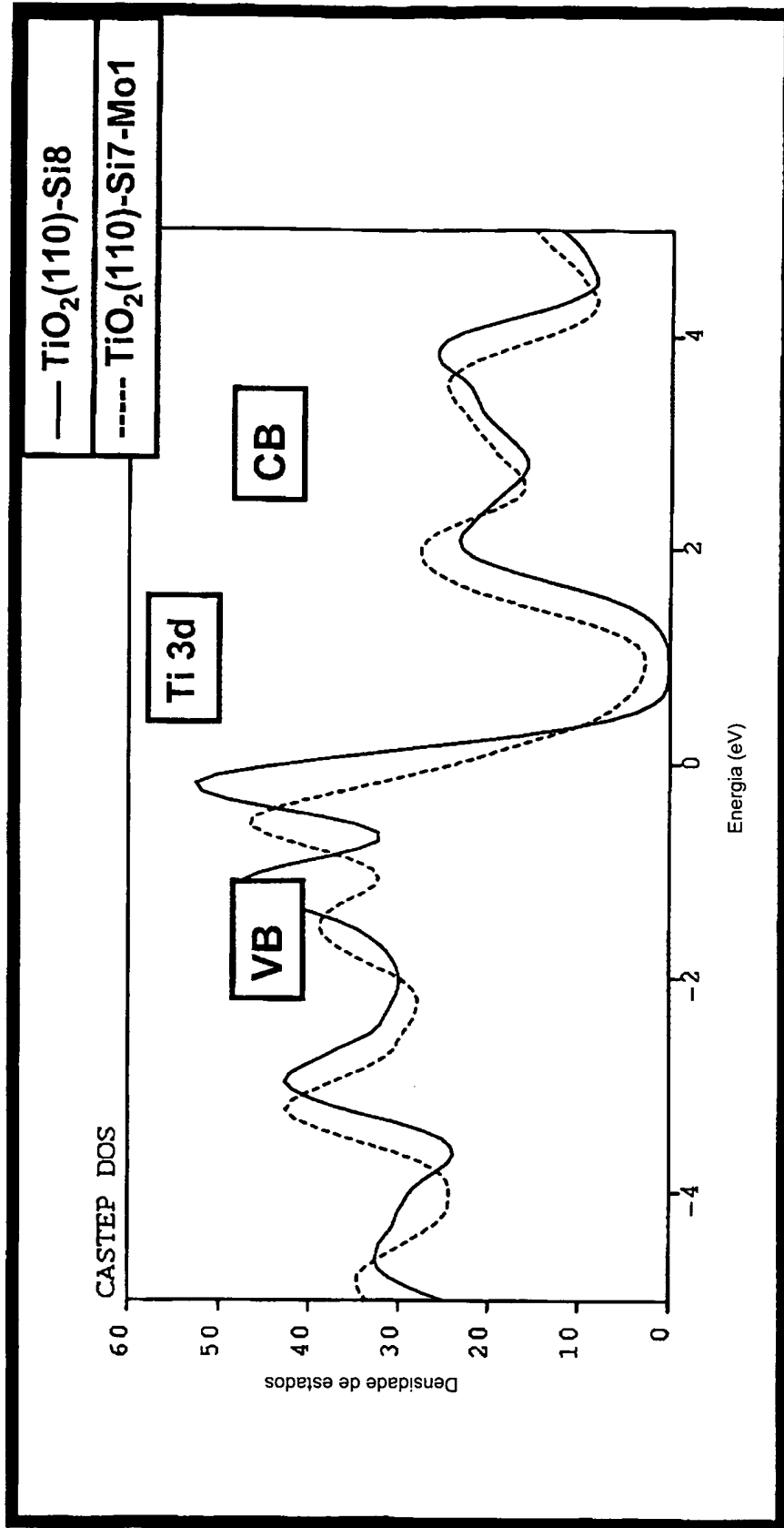


Fig.13

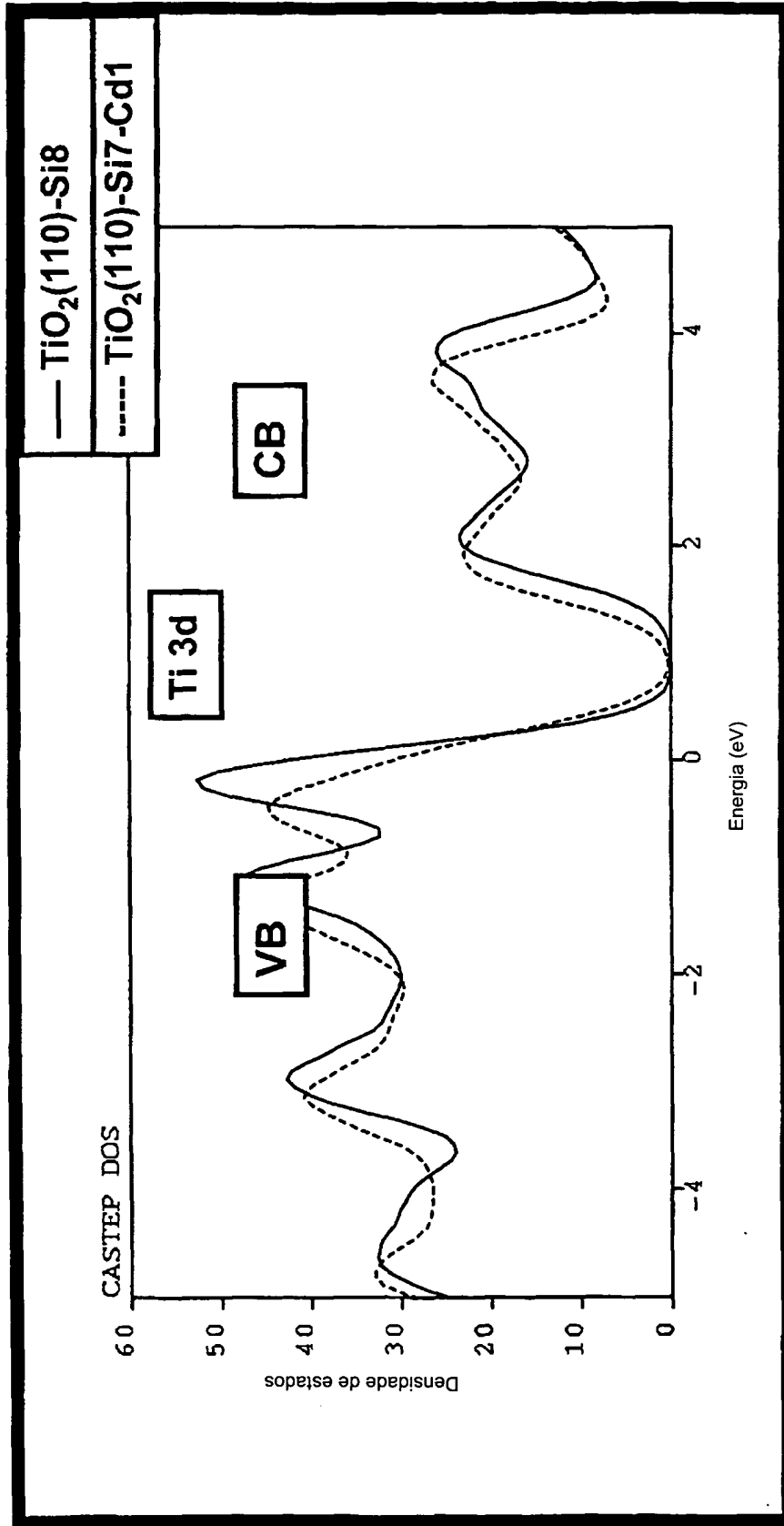


Fig.14

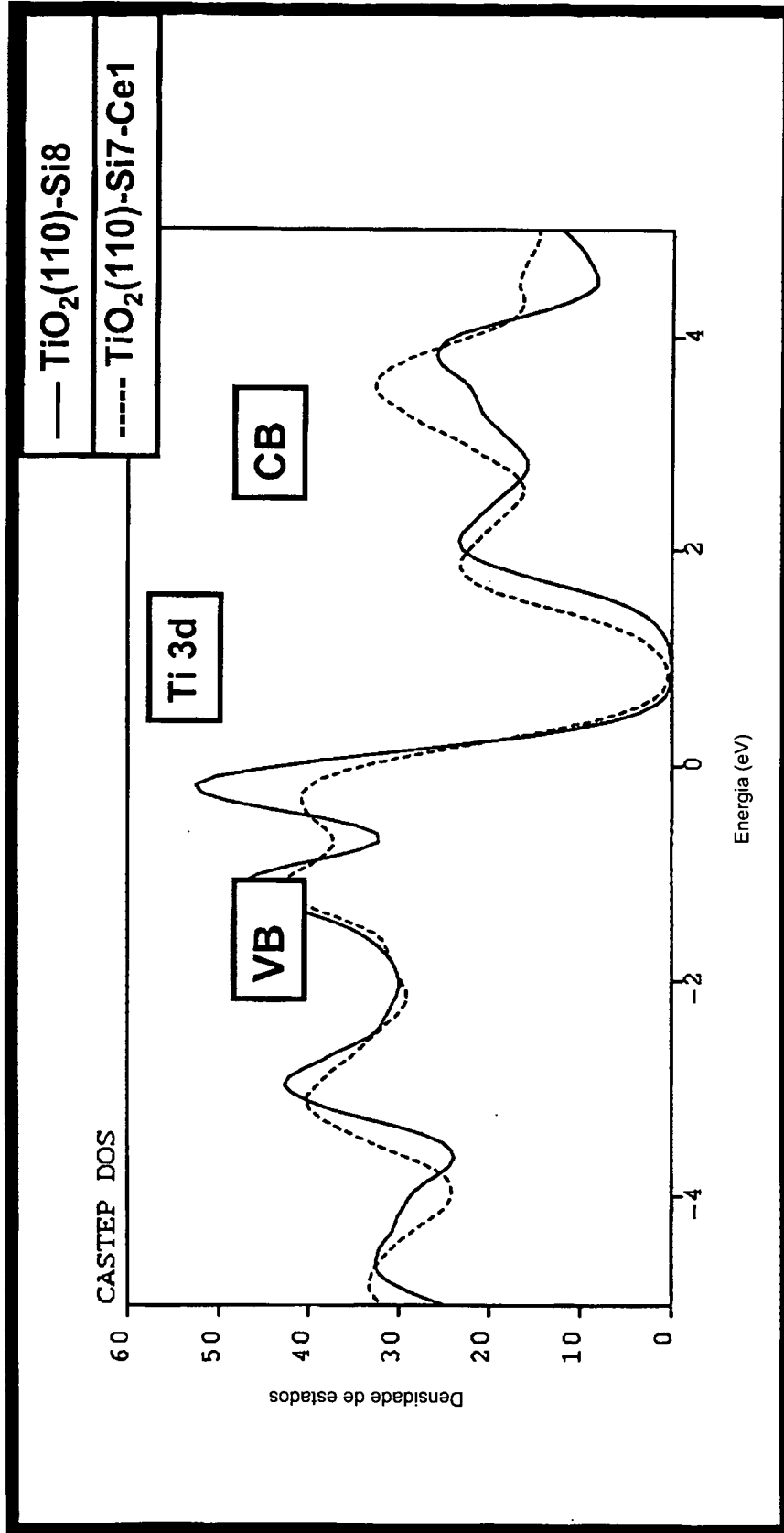


Fig.15

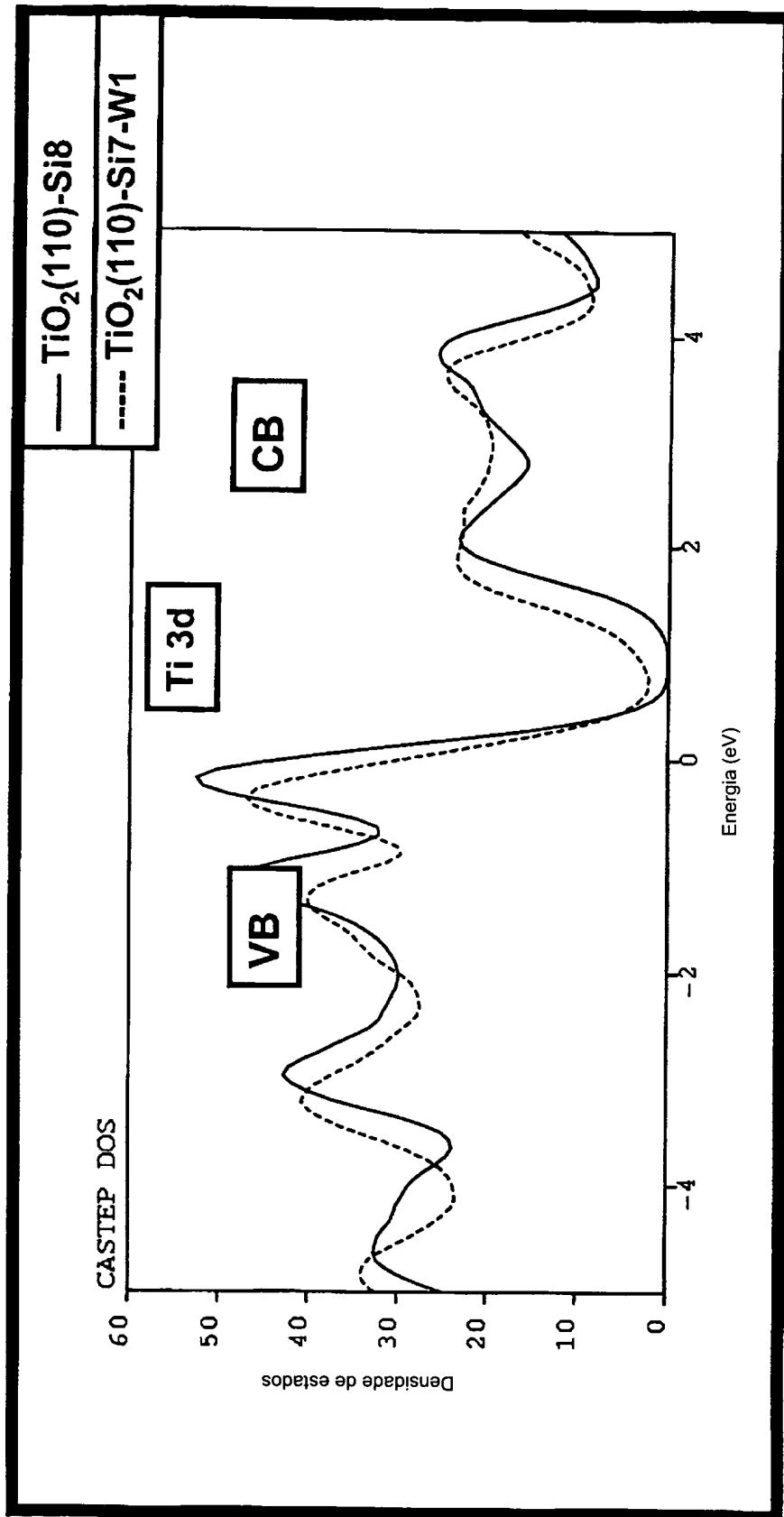


Fig.16

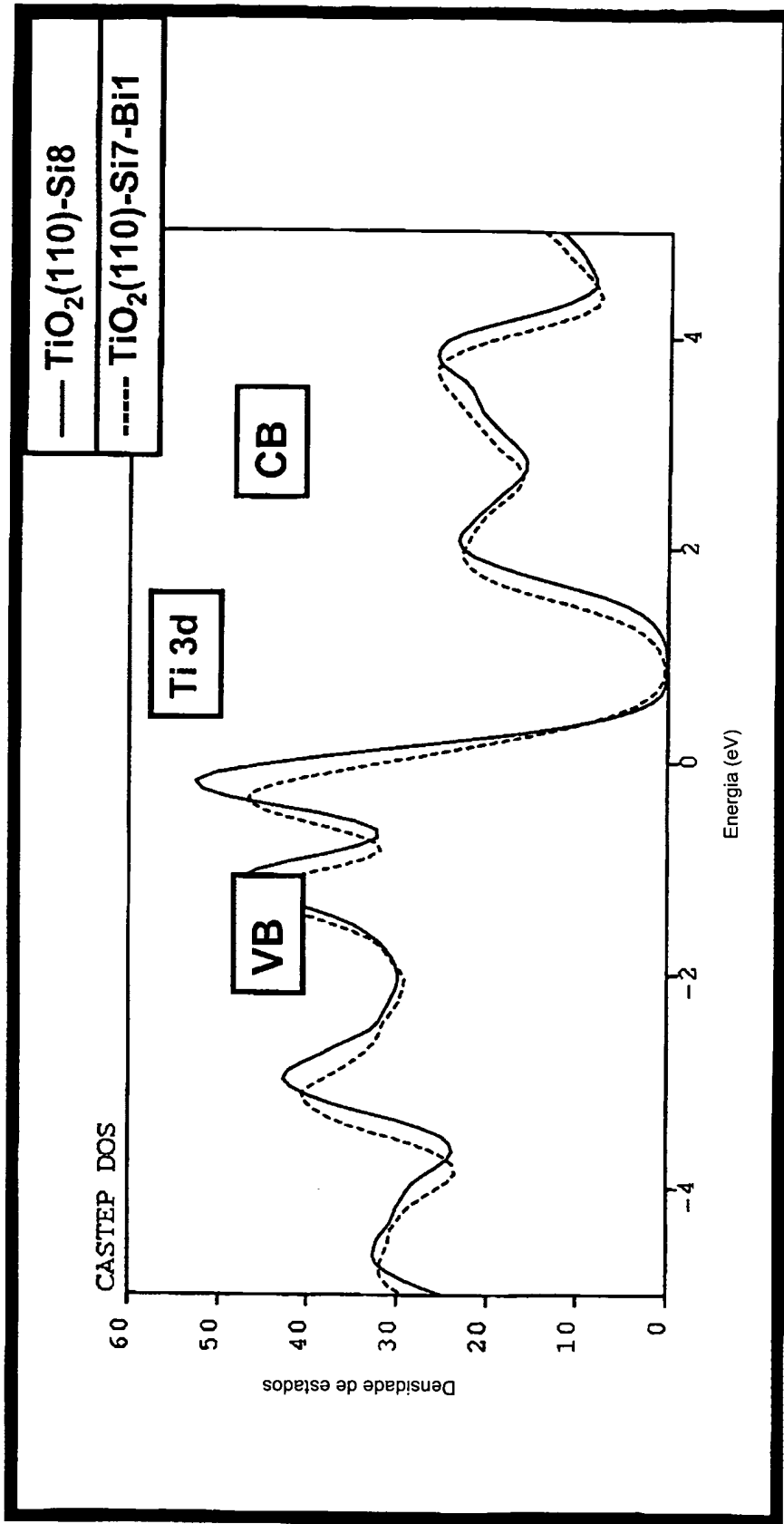


Fig.17

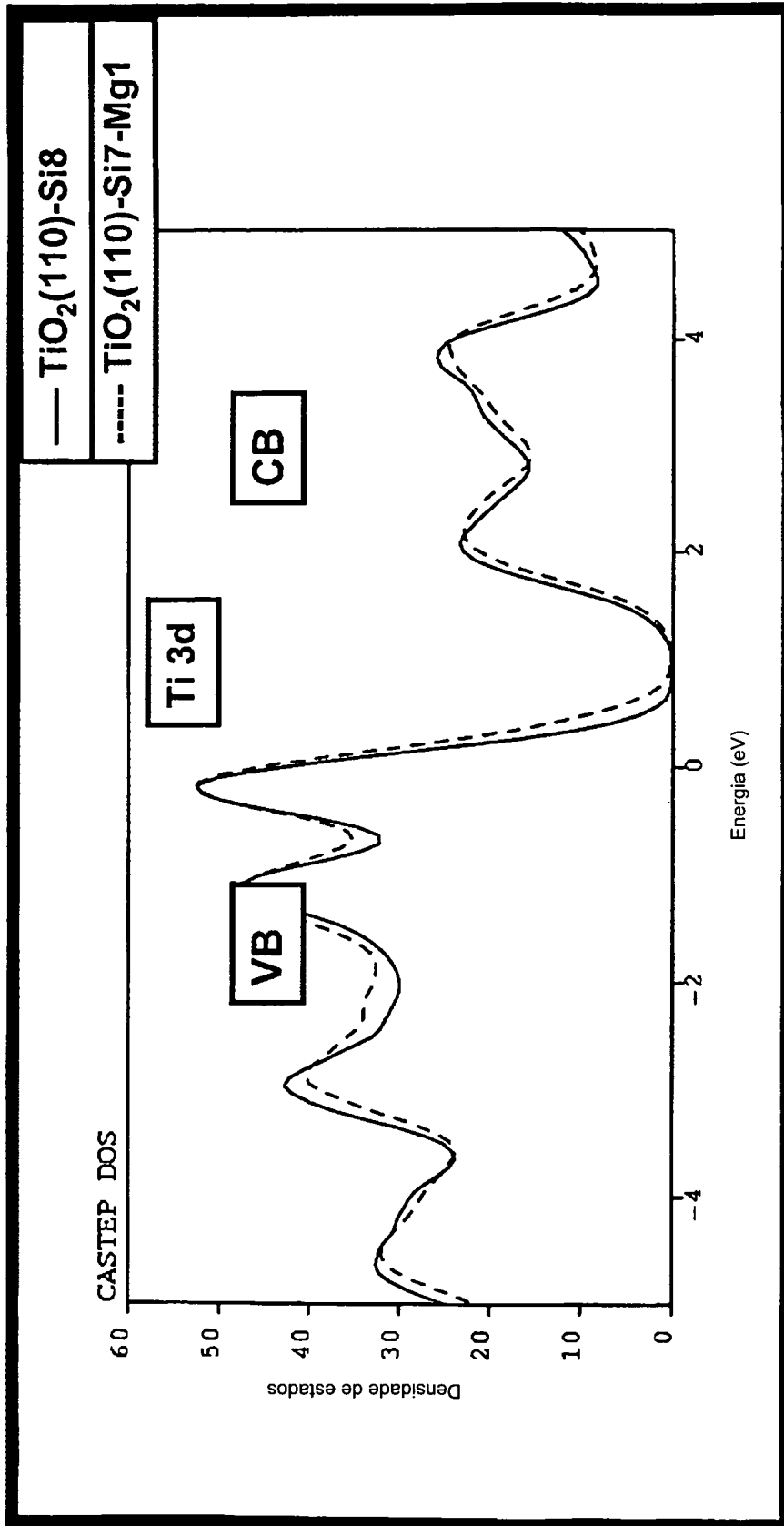
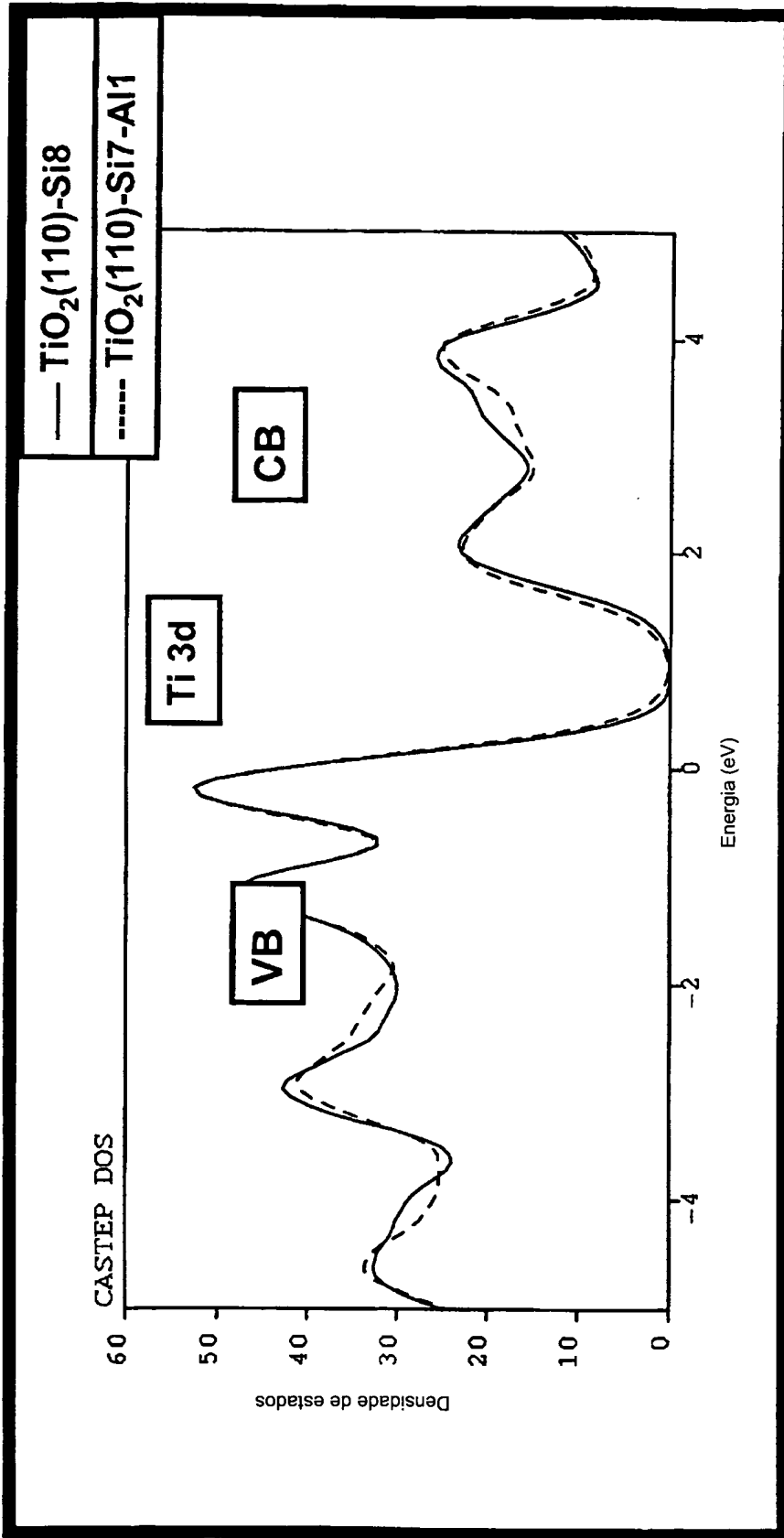


Fig.18



RESUMO

Patente de Invenção: "PARTÍCULAS DE PIGMENTO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM ENVOLTÓRIO DE SiO_2 DENSO DOPADO E PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO".

5 A presente invenção refere-se a partículas de pigmento de dióxido de titânio com fotoestabilidade aperfeiçoada, cuja superfície está revestida com um envoltório de SiO_2 denso, dopado com pelo menos um elemento de dopagem, sendo que o envoltório de SiO_2 é caracterizado pelo fato de que, pela dopagem com pelo menos um elemento de dopagem, são diminu-

10 ídas as densidades de estado de energia na banda de valência e/ou na banda de condução próximo ao intervalo de banda ou são originados estados de energia adicionais. O envoltório de SiO_2 denso dopado é aplicado, sobre a superfície das partículas de dióxido de titânio, com processos químicos a úmido conhecidos ou na fase de gás.

15 Elementos de dopagem especialmente adequados são Sn, Sb, In, Ge, Y, Nb, F, Mn, Cu, Mo, Cd, Ce, W e Bi.

São excluídos da invenção os seguintes elementos de dopagem conhecidos: Al, B, Ge, Mg, Nb, P, Zr, para o processo em fase de gás, e Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Nb, Sn, Sr, Ti, Zn, Zr, para o

20 processo químico a úmido.