



Assinado  
Digitalmente

**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

## CARTA PATENTE Nº PI 0815556-9

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

**(21) Número do Depósito:** PI 0815556-9

**(22) Data do Depósito:** 15/08/2008

**(43) Data da Publicação do Pedido:** 19/02/2009

**(51) Classificação Internacional:** C01G 23/047; C09C 1/36

**(30) Prioridade Unionista:** FI 20070618 de 16/08/2007

**(54) Título:** MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO MICROCRISTALINO DE BOA DISPERSIBILIDADE, PRODUTO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO, TINTA DE EFEITO E COMPOSIÇÃO DE LACA DE MADEIRA CONTENDO O REFERIDO PRODUTO

**(73) Titular:** SACHTLEBEN PIGMENTS OY. Endereço: Titaanitie, FI-28840 Pori, FINLÂNDIA(FI)

**(72) Inventor:** RALF-JOHAN LAMMINMÄKI; ESA LATVA-NIRVA; RIITTA LINHO; JOHANNA NIINIMÄKI; VISA VEHMANEN

**Prazo de Validade:** 10 (dez) anos contados a partir de 30/10/2018, observadas as condições legais

**Expedida em:** 30/10/2018

Assinado digitalmente por:  
**Liane Elizabeth Caldeira Lage**  
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO MICROCRISTALINO DE BOA DISPERSIBILIDADE, PRODUTO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO, TINTA DE EFEITO E COMPOSIÇÃO DE LACA DE MADEIRA CONTENDO O REFERIDO PRODUTO"**.

A presente invenção refere-se a um método para preparar um produto de dióxido de titânio microcristalino, estruturado como rutilo, de boa dispersibilidade, um produto proporcionado pelo método e uma tinta de efeito e uma laca para madeira proporcionada por meio do produto.

10 Técnica anterior

As propriedades do óxido de titânio microcristalino diferem daquelas do dióxido de titânio pigmentar convencional conhecido como pigmento branco. Os desvios se devem à diferença no tamanho do cristal, uma vez que o tamanho do cristal (10 a 100 nm) do óxido de titânio microcristalino é cerca de 5 a 10 vezes menor do que o do dióxido de titânio convencional (160 a 250 nm). Com a diminuição do tamanho de cristal, a força de ocultamento do dióxido de titânio na faixa da luz visível desaparece e o pigmento se torna transparente. Por outro lado, a permeabilidade à radiação UV diminui. Da mesma forma, o dióxido de titânio microcristalino se presta bem como agente protetor. Devido ao pequeno tamanho do seu cristal e a sua grande área de superfície específica, o dióxido de titânio microcristalino é útil, por exemplo, em cosméticos, catalisadores, materiais de cerâmica e como pigmento de efeito em tintas.

Uma dificuldade na preparação do dióxido de titânio microcristalino é criar, ajustar e reter as distribuições de tamanho de partícula e de tamanho de cristal desejadas em todo o processo, incluindo a distribuição do tamanho desejado tanto o tamanho médio quanto uma estreita amplitude da distribuição do tamanho. O controle da pureza e das distribuições de tamanho do cristal e do tamanho das partículas do produto de dióxido de titânio são fatores importantes na avaliação dos vários métodos de preparação. Além disso, o processo de preparação deve ser energético e economicamente lucrativo bem como ecologicamente correto.

O  $TiO_2$  pode ocorrer em três diferentes formas cristalinas. O ruti-

lo é uma forma estável em altas temperaturas. O anatásio é uma forma pre-  
valecente em temperaturas baixas. Em temperaturas baixas, uma forma  
brookita também pode ocorrer que geralmente é encontrada apenas em mi-  
nerais que ocorrem em uma forma cristalina ortorrômbica. O rutile é conhe-  
5 cido como a forma cristalina mais durável e sua permeabilidade à luz UV é  
menor que a do anatásio.

É um fato conhecido que é mais fácil preparar misturas de ana-  
tásio e rutilo do que de rutilo puro. Calcinando-se o dióxido de titânio sob a  
forma de anatásio na presença do que se denominam produtos químicos  
10 rutilizantes, tais como zinco, por exemplo, uma mistura de anatásio e rutilo  
pode ser gerada mesmo a temperaturas mais baixas.

O dióxido de titânio microcristalino pode ser preparado por vários  
métodos, seja utilizando-se uma técnica de fase gasosa ou de precipitação.  
A fonte de titânio pode compreender, por exemplo, tetracloreto de titânio,  
15 alcóxido de titânio ou hidrato de titânio preparado a partir da ilmenita. Para a  
preparação do rutilo, vários métodos de preparação foram patenteados, es-  
tando referências a alguns deles incorporadas na especificação de patente  
anterior (EP 0.444.798) do solicitante.

A especificação de patente EP 0.444.798 descreve um método  
20 de preparação de dióxido de titânio microcristalino no qual, na primeira eta-  
pa, hidrato de dióxido de titânio é tratado com uma base de modo a ter um  
valor de pH alcalino e o tratamento é continuado, na segunda etapa, com  
ácido clorídrico para ajustar o teor final de ácido clorídrico para entre 8 e 25  
g/l. Na terceira etapa, a mistura ácida é neutralizada com uma base e a mis-  
25 tura de reação neutralizada pode ser pós-tratada por calcinação, por exem-  
plo. Mediante o ajuste do teor de ácido clorídrico da segunda etapa, foi pos-  
sível realizar a neutralização da terceira etapa para um valor de pH mais  
baixo que o usual (de 4 a 6), o que proporciona a obtenção de cristais de  
rutilo úteis com um tamanho de cristal inferior a 100 nm, tal como 25 nm, e  
30 uma distribuição de tamanho de cristal apropriada, tal como 10 a 50 nm, de  
acordo com os exemplos, o que pode ser ajustado por meio dos parâmetros  
de calcinação. No método, pode-se obter economia também da quantidade

de produtos químicos necessários nas etapas de processamento. Contudo, preparar um produto de boa dispersibilidade a partir do dióxido de titânio assim obtido normalmente exige diversas etapas de moagem antes ou durante o pós-tratamento. Isso consome uma quantidade substancial de energia sob a forma de etapas de processamento extras, aumentando dessa maneira os custos de produção.

Através da moabilidade, as propriedades do produto final também são substancialmente influenciadas. Junto com boa dispersibilidade, além de cristais de pequeno tamanho, várias aplicações exigem uma distribuição de tamanho de cristal estreita ou controlada, um fator que é essencialmente influenciado pela moabilidade.

Na preparação do dióxido de titânio pigmentar, é bem-conhecido o uso de produtos químicos de pré-tratamento para impedir ou acelerar a utilização do dióxido de titânio, em particular, e para melhorar a moabilidade do produto calcinado. Esse não tem sido o caso na preparação do dióxido de titânio microcristalino com estrutura de rutilo. As razões para isso incluem, primeiro, que a massa que é então alimentada à calcinação já se encontra sob a forma de rutilo, isto é, não houve necessidade de controlar a alteração da forma cristalina durante a calcinação. Outra razão foi que as temperaturas usadas na calcinação do dióxido de titânio microcristalino são menores do que as usadas na preparação do dióxido de titânio pigmentar. Devido à temperatura de calcinação mais baixa, os sais químicos de pré-tratamento baseados em sulfato, que são normalmente usados na calcinação, não se decompõem na calcinação do dióxido de titânio microcristalino, como é o caso quando se calcina o dióxido de titânio pigmentar, permanecendo esses sais, dessa maneira, no produto obtido pela calcinação do dióxido de titânio microcristalino. Sabe-se que esses resíduos de sulfato do produto final no produto de dióxido de titânio microcristalino impedem consideravelmente sua dispersibilidade.

A especificação de patente CA 962 142 descreve um método de preparação de um dióxido de titânio de baixa cristalinidade no qual uma massa de hidrato de titânio preparada a partir de ilmenita é tratada com hi-

dróxido de sódio para formar um bolo de hidrato de titânio. No início, o pH é ajustado com ácido clorídrico entre 2,8 e 3,0 e, em uma etapa posterior do cozimento, a proporção de ácido e de dióxido de titânio é ajustada para um valor de 0,26. Ao final do cozimento, a pasta fluida é neutralizada com amônia em um pH de 6,5. No método, durante o cozimento ácido,  $K_2O$  e  $P_2O_5$  são adicionados como produtos químicos de calcinação. Posteriormente, o óxido de titânio é filtrado e lavado e então o filtrado é calcinado a  $500^{\circ}C$  a  $800^{\circ}C$  até o dióxido de titânio com um tamanho de partícula de 50 a 150 nm, 125 nm de acordo com o exemplo, ser obtido. Contudo, óxido de titânio microcristalino de cristalinidade suficientemente baixa não é obtido por este método, uma vez que o tamanho dos cristais permanece acima de 100 nm. Ao usar a composição química de pré-tratamento de acordo com este método, a fusão não começa até a uma temperatura de cerca de  $640^{\circ}C$  e uma fusão completa é alcançada a cerca de  $800^{\circ}C$ .

A especificação de patente WO 0112555 descreve um método hidrometalúrgico de preparação de óxido de titânio ultrafino a partir das soluções aquosas de cloreto de titânio. No método, um agente de controle químico é usado que é adicionado à solução de cloreto de titânio que é hidrolisada e evaporada até secar, quando uma fina película de titânio amorfo é formada. O agente de controle químico é adicionado para controlar a forma dos cristais e o tamanho de partícula. Agentes de controle químico apropriados provaram ser compostos orgânicos e os seus sais; compostos inorgânicos, tais como o sal de cloreto, o sal de carbonato, o sal de fluoreto, o sal de sulfato e o sal de fosfato de sódio, potássio, alumínio, estanho e zinco, ácido fosfórico e as misturas dos mesmos; poliacrilatos, glicóis, siloxanos e as misturas dos mesmos. Contudo, os exemplos apenas descrevem os resultados obtidos mediante o uso do ácido fosfórico. O objetivo é ajustar a forma cristalina do dióxido de titânio, após a evaporação, por meio da calcinação e aplicação de produtos químicos, em uma direção determinada seja para a forma de anatásio ou rutilo ou de misturas dos mesmos. A fina película de dióxido de titânio formada após a calcinação sofre moagem para liberação das partículas elementares (cerca de 30 a 50 nm) e para proporcionar um

óxido de titânio microcristalino com área específica apropriada (BET 33 a 43 m<sup>2</sup>/g). Para melhorar as propriedades físicas, tais como o tamanho de cristal e a moabilidade e a conversão da estrutura cristalina, os agentes de controle químico mencionados podem também ser adicionados ao óxido de titânio amorfo seco antes da calcinação. O método envolve a evaporação total da solução acima do seu ponto de ebulição e abaixo da temperatura na qual ocorre o essencial crescimento dos cristais. Neste método, uma grande quantidade de solvente deve ser usada que precisa ser evaporada, o que inevitavelmente resulta em um alto consumo de energia e significa altos custos operacionais. Em conexão com este método, a dispersibilidade não foi tratada, assim como não foi tratada a dependência entre ela e a moabilidade.

#### Objetivo da invenção

O objetivo da presente invenção é eliminar as desvantagens descritas em conexão com os métodos descritos acima. Outro objetivo da invenção é proporcionar um dióxido de titânio fácil de moer, de boa dispersibilidade, estruturado como rutilo e microcristalino apropriado para ser usado em composições de tintas automotivas e laca para madeira, por exemplo.

Outro objetivo da presente invenção é descrever um novo método de preparação de um produto de dióxido de titânio com as propriedades vantajosas mencionadas, no qual materiais iniciais facilmente disponíveis e vantajosos e etapas de processamento simples possam ser usados.

Um objetivo adicional da invenção é preparar o produto de dióxido de titânio mencionado de maneira tão econômica quanto possível em termos das quantidades de produtos químicos utilizados e energia necessárias – bem como mediante o uso de produtos químicos e equipamentos de fácil manuseio.

#### Breve descrição da invenção

Os objetivos da presente invenção apresentados acima são alcançados pelo método de acordo com a reivindicação independente 1 e pelos produtos de acordo com as reivindicações 13 e 14. A invenção também descreve produtos adicionais que contêm o produto de dióxido de titânio

mencionado, tal como uma tinta de efeito e uma laca para madeira.

Usando-se um pré-tratamento químico, tal como di-hidrogênio fosfato de potássio, antes da calcinação do dióxido de titânio microcristalino com estrutura de rutilo no método descrito, observou-se surpreendentemente, que a dispersibilidade e a transparência do produto final assim obtido me-

5

Descrição das figuras

A figura 1 mostra o fluxograma do processo de acordo com uma modalidade para a implementação do método de acordo com a invenção.

10

A figura 2 mostra a dispersibilidade dos produtos de dióxido de titânio preparados pelo método de acordo com a invenção.

A figura 3 mostra a transparência dos produtos de dióxido de titânio preparados pelo método de acordo com a invenção.

15

A figura 4 mostra a dependência da dispersibilidade do produto de dióxido de titânio preparado pelo método de acordo com a invenção no que diz respeito aos tempo de moagem.

A figura 5 mostra as propriedades de reflexão dependentes do ângulo de uma tinta de efeito que contém o produto de dióxido de titânio preparado pelo método de acordo com a invenção.

20

A figura 6 mostra a distribuição dos tamanhos de partícula do produto preparado pelo método de acordo com a invenção.

A figura 7 é uma imagem de microscopia eletrônica medida a partir de um produto preparado pelo método de acordo com a invenção.

Descrição detalhada da invenção

25

O método de acordo com a presente invenção compreende pelo menos uma etapa A com as suas subetapas e a etapa B, preferivelmente com as suas subetapas, que em seguida são descritas em detalhe.

30

Por meio de um método conhecido, a substância contendo titânio é colocada em uma forma apropriada, um material de partida de dióxido de titânio para processamento na etapa A. Essa substância contendo titânio pode compreender ilmenita, um concentrado da mesma ou outra matéria-prima impura de dióxido de titânio a partir da qual pode ser preparado o ma-

terial de partida de dióxido de titânio contendo titânio apropriado para a etapa A. O material de partida de dióxido de titânio é preferivelmente feito de ilmenita. O material de partida de dióxido de titânio pode compreender também um composto de titânio de qualquer processo comercial capaz de precipitação ou recristalização.

5 O material de partida de dióxido de titânio é preferivelmente um precipitado de hidrato de dióxido de titânio sólido obtido de ilmenita por um processo de sulfato. Ele é mais preferivelmente feito a partir de ilmenita, um concentrado da mesma ou outra matéria-prima de titânio impuro pelo método descrito na patente EP 0.444.798.

10 Pelo método de acordo com a presente invenção, um produto de óxido de titânio microcristalino com estrutura de rutilo e de boa dispersibilidade com um tamanho de cristal inferior a 60 nm, preferivelmente inferior a 50 nm, é preparado a partir do material de partida conhecido de dióxido de titânio descrito acima por meio das seguintes subetapas A1 a A5 da etapa A.

15 Na subetapa A1, o material de partida de dióxido de titânio é tratado com uma base, preferivelmente uma solução aquosa de hidróxido de sódio, a uma temperatura elevada de maneira a adquirir um valor de pH alcalino, essencialmente de acordo com a patente EP 0.44.798. O material de partida de dióxido de titânio é elutriado em água e a base é adicionada à pasta fluida. A concentração da base é preferivelmente correspondente a cerca de 300 a 350 g NaOH por litro de H<sub>2</sub>O. A temperatura elevada é preferivelmente de 60°C ou mais.

25 Em uma modalidade preferida de acordo com a invenção, sendo o material de partida de dióxido de titânio um produto intermediário do processo de sulfato, tal como hidrato de dióxido de titânio, o tratamento básico em titanato de sódio solúvel em ácido clorídrico é preferivelmente realizado a cerca de 95°C, preferivelmente por duas horas. O tratamento pode ser realizado em um reator aquecido com vapor indireto e agitado. O pH do produto tratado com a base é preferivelmente de valor acima de 11.

30 A massa de titânio obtida após o tratamento básico é lavada, preferivelmente quente ou com água quente, preferivelmente com água a

menos de 60°C, e filtrada. O objetivo é lavar a massa de maneira que ela fique livre de íons de sulfato, de maneira que o resultado da lavagem e o conteúdo residual possam ser examinados pelo teste do cloreto de bário de uma maneira conhecida.

5 Na subetapa A2, a massa de titânio contendo bário obtida na etapa A1 é reelutriada em água. Esse filtrado contendo sódio e livre de sulfato é preferivelmente elutriado em água destilada até uma concentração de 140 a 200 g TiO<sub>2</sub>/l, mais preferivelmente 180 g TiO<sub>2</sub>/l.

De acordo com uma modalidade, a temperatura da pasta fluida é elevada até 40 a 45°C, preferivelmente a uma velocidade de cerca de 1°C/min.

Para diminuir o seu pH, ácido, preferivelmente ácido clorídrico, é adicionado ao material de partida de dióxido de titânio, preferivelmente titanato de sódio, que foi transformado em uma pasta fluida e tratado com a base.

15 A concentração ácida final é ajustada para 8 a 35 g de HCl/litro, preferivelmente 29 a 31 g de HCl/litro. O teor de HCl pode ser reexaminado por titulação e corrigido, quando necessário. Após, a temperatura da pasta fluida assim gerada é lentamente elevada até 88 a 95°C, preferivelmente a cerca de 90°C. A velocidade da elevação da temperatura é preferivelmente de 1°C/min e a pasta fluida é agitada durante o aquecimento. Dá-se continuidade ao cozimento por cerca de duas horas para se obter a formação de cristais de rutilo. Foi observado que os valores dos parâmetros usados, tais como a concentração de ácido clorídrico e a temperatura, influenciam a forma dos cristais de rutilo assim proporcionados.

25 O teor de rutilo do produto obtido após o tratamento ácido é de mais de 99,0%, preferivelmente mais de 99,5%.

Na subetapa A3, o precipitado descrito acima e obtido na etapa A2 é neutralizado e transformado em uma pasta fluida de valor de pH ligeiramente ácido de uma maneira essencialmente de acordo com a EP 0.444.798. Na neutralização, o pH é elevado até um valor de 4 ou mais; contudo, até um valor de 6 ou mais e preferivelmente até um valor de 4,4 a 5,0.

A neutralização pode ser realizada com um produto químico neutralizante alcalino apropriado, preferivelmente hidróxido de sódio ou carbonato de sódio. A massa de dióxido de titânio obtida após a neutralização é filtrada e lavada. Quando a neutralização é cuidadosamente realizada a um valor de pH de 6 ou menos, ou preferivelmente de 5 ou menos, a filtragem e a lavagem são extremamente bem-sucedidas, na medida em que em essência todos os íons de sódio e de cloreto que impedem o processamento posterior podem ser removidos da massa.

Na subetapa A4, a pasta fluida de dióxido de titânio estruturada como rutilo obtida na etapa A3, da qual mais de 95%, preferivelmente mais de 99,5% está sob a forma de rutilo, é preparada com um produto químico de pré-tratamento apropriado. O produto químico de pré-tratamento é adicionado à massa de dióxido de titânio em conexão com a agitação. O produto químico de pré-tratamento é preferencialmente adicionado como um pó seco, sólido e de grão fino. Após a adição, a massa é agitada por pelo menos uma hora, preferivelmente mais de 4 horas antes de começar a ser alimentada na fornalha.

O produto químico de pré-tratamento desta invenção refere-se a uma substância química usada em conexão com o controle da calcinação para afetar o crescimento dos cristais e a temperatura de transição da estrutura cristalina, o que corresponde ao significado comum do termo no campo. Em conexão com esta invenção, ele preferivelmente refere-se ao produto químico de pré-tratamento usado na calcinação do  $\text{TiO}_2$ .

O produto químico de pré-tratamento é uma substância que se encontra em uma forma que controla o crescimento dos cristais e também forma a fusão necessária a baixas temperaturas. O produto químico de pré-tratamento é preferivelmente di-hidrogênio fosfato de potássio,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ou uma mistura de compostos de potássio e fosfóricos, que durante ou antes da calcinação reage e se transforma em di-hidrogênio fosfato de potássio ou em um composto similar ao di-hidrogênio fosfato de potássio. Neste caso, pode-se misturar uma mistura de sulfato de potássio,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  e fosfato de amônia, MAP. O ácido fosfórico, por exemplo, também pode funcionar como fonte de

fósforo. O produto químico de pré-tratamento é mais preferivelmente di-hidrogênio fosfato de potássio,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Foi observado que quando se usa diferentes compostos de potássio e fósforo como produtos químicos de pré-tratamento, eles formam na calcinação uma fusão apropriada que controla o crescimento dos cristais e eles podem, juntos ou separadamente, ser alimentados na massa a ser misturada.

A quantidade de produto químico de pré-tratamento necessária, expressada como di-hidrogênio fosfato de potássio, é de 0,2 a 1% em peso, preferivelmente 0,5 a 0,7% em peso e mais preferivelmente de cerca de 0,6% em peso. Caso o teor seja menor do que 0,2% em peso, não se obtém mais um efeito suficiente. A quantidade de produto químico necessária depende também da temperatura de calcinação, do tempo de calcinação e do tamanho de cristal desejado e pode, assim, ser determinada por um versado na técnica. Caso o teor esteja essencialmente acima de 1% em peso, os cristais começam a crescer excessivamente sob as condições de calcinação correspondentes. Além disso, produto químico de pré-tratamento demais for utilizado, torna-se mais difícil eliminar o potássio por lavagem, por exemplo, e a etapa de processamento torna-se complexa e os custos operacionais aumentam.

Uma propriedade exigida do produto químico de pré-tratamento é a capacidade de formar uma fusão na temperatura de calcinação. Ele forma preferencialmente a fusão claramente abaixo da temperatura de calcinação, diminuindo a viscosidade da fusão tanto quanto possível na temperatura operacional de acordo com a invenção. A temperatura de fusão do produto químico de pré-tratamento é preferivelmente inferior a  $730^\circ\text{C}$ , mais preferivelmente inferior a  $670^\circ\text{C}$ , mais preferivelmente inferior a  $350^\circ\text{C}$ , tal como  $253^\circ\text{C}$ . Quando se usa uma mistura de compostos separados, não é necessária uma fusão perfeita; basta ela se encontrar no estado líquido, ou seja, parcialmente fundida; contudo, desde que a quantidade de fusão seja suficiente.

Usar di-hidrogênio fosfato de potássio proporciona as vantagens da preparação do dióxido de titânio de pigmentar. Além disso, o di-hidrogênio

fosfato de potássio forma uma fusão favorável à formação de cristais já a temperaturas muito baixas de cerca de 253°C, o que permite o movimento dos átomos na superfície do cristal e promove a ocorrência da calcinação já a baixas temperaturas e, com isso, um produto final com um tamanho de cristal menor é proporcionado. O fósforo do produto químico permanece na superfície do cristal e, por sua vez, melhora a dispersibilidade dos cristais da fase aquosa. Nesse caso, também a moabilidade melhora. O produto químico também não altera essencialmente o valor de pH do produto obtido dessa maneira. Foi observado que o uso do produto químico de pré-tratamento apresentou o efeito de melhorar a moabilidade do produto após a calcinação, em particular.

O produto similar a uma pasta fluida obtido após o pré-tratamento é calcinado na subetapa A5. A calcinação é preferivelmente realizada a uma temperatura de 350 a 800°C, mais preferivelmente a uma temperatura de 560 a 770°C, e ainda mais preferivelmente a uma temperatura de 650 a 750°C. A seleção da temperatura de calcinação é influenciada, por exemplo, pela composição do material a ser alimentado, do teor de água usado, do tempo de permanência e dos gases de calcinação. Por uma combinação de diferentes fatores, são proporcionadas condições nas quais o tamanho do cristal e a distribuição do tamanho dos cristais do produto da fornalha de calcinação são como desejado. Os parâmetros de calcinação da massa de dióxido de titânio estruturada como rutilo e livre de sais de acordo com a invenção podem ser usados para se ajustar com simplicidade e precisão o tamanho dos cristais e a distribuição do tamanho dos cristais do dióxido de titânio microcristalino. Durante a calcinação, os cristais são aglomerados e então sofrem moagem até atingir o tamanho de partícula desejado. Após a calcinação, o tamanho dos cristais do dióxido de titânio de acordo com a invenção é preferivelmente superior a cerca de 10 nm, mas inferior a 60 nm, preferivelmente inferior a 50 nm, mais preferivelmente cerca de 30 nm. O teor de rutilo do produto após a calcinação é superior a 99,0%, preferivelmente superior a 99,5%. Os cristais do pigmento calcinado são essencialmente elipsoidais.

O tempo de calcinação é de 0,5 a 5 horas, preferivelmente de 1 a 3 horas. Nem a etapa de precipitação, nem a de calcinação são realizadas em condições de pressurização, mas a condições normais de pressão.

Em uma modalidade preferida, quando di-hidrogênio fosfato de potássio é usado como produto químico de pré-tratamento, um produto de calcinação é proporcionado que é muito mais fácil de moer quando elutriado em água do que o dióxido de titânio estruturado como rutila microcristalino convencional, isto é, não preparado.

Normalmente, para se obter o tamanho de partícula desejado tem sido necessário moer o produto diversas vezes. Por exemplo, cerca de 5 a 6 etapas de moagem após a calcinação e, finalmente, após o revestimento, moagem por pulverização, por exemplo. Neste caso, o consumo de energia é alto e, a despeito da moagem, não se obteve nem o tamanho de cristal, nem a distribuição estreita do tamanho de cristal desejados. Essas desvantagens podem ser evitadas agora pelo método de acordo com esta invenção. Ademais, na lavagem de pós-tratamento do produto da calcinação, a parte do produto químico de pré-tratamento, potássio, que é desvantajosa para o produto final, pode ser removida por lavagem do produto final.

Na etapa B, o óxido de titânio microcristalino estruturado como rutilo obtido na etapa A (A1 a A5) pode ser adicionalmente processado até atingir a forma de um produto final de dióxido de titânio por qualquer meio conhecido na técnica. O processamento adicional é preferencialmente realizado em sua maior parte pelo método descrito na especificação de patente EP 0.444.798.

De acordo com uma abordagem preferida de acordo com a invenção, a etapa B inclui as seguintes etapas de processamento adicionais descritas na especificação EO 044798, à qual foi adicionada uma etapa B4 extra de moagem a úmido:

- B1 A massa obtida com a calcinação é moída a úmido;
- B2 A massa obtida com a moagem a úmido sofre um tratamento de superfície;
- B3 A massa cuja superfície foi tratada é filtrada e lavada;

B4 A massa obtida na etapa B3 é novamente moída a úmido;

B5 A massa obtida na etapa B4 é seca por pulverização e moída por pulverização para se preparar o produto final de dióxido de titânio.

Na etapa de processamento B1, o dióxido de titânio calcinado obtido na etapa A (A5) é elutriado em água destilada para formar uma pasta fluida densa. A elutriação é preferencialmente realizada por meio de um agente dispersante, mais preferivelmente monoisopropanolamina (MIPA). A densidade da pasta fluida é de 500 a 600 g de  $TiO_2/l$ , preferivelmente cerca de 550 g de  $TiO_2/l$ . A massa obtida da calcinação é moída a úmido por métodos conhecidos em um moinho de areia, por exemplo. O valor  $U/V*100$  do produto obtido após a moagem é preferivelmente superior a 850.

Na etapa de processamento B2, a massa de dióxido de titânio moído obtida na etapa B1 é revestida por qualquer meio conhecido para o seu objetivo de uso, por exemplo, com compostos de alumínio, sílica e/ou zircônio. O método usado pode compreender, por exemplo, os métodos de processamento descritos na especificação de patente FL 62130.

Na etapa de processamento B3, após o tratamento de revestimento de B2, o produto é filtrado e lavado com água. Um revestimento inorgânico aglomera intensamente o dióxido de titânio microcristalino.

Na etapa de processamento B4, a massa de dióxido de titânio revestido obtida na etapa B3 é reelutriada em água e a pasta fluida é moída a úmido. Antes do início da moagem, ou caso não haja etapa de moagem a úmido, um aditivo orgânico da usina de secagem, tal como metilolpropano, TMP, metiloletoano ou silício (ver FL 57124) é adicionado à pasta fluida antes de ela ser alimentada na usina de secagem. O agente de revestimento usado é preferivelmente o TMP. A quantidade de TMP usada é de 2 a 8% em peso, preferivelmente de 2 a 6% em peso e mais preferivelmente de 5% em peso. O objetivo da moagem é fazer o TMP se misturar com a massa a ser alimentada à usina de secagem de maneira tão uniforme quanto possível. A moagem é realizada a uma baixa densidade, preferivelmente de 130 a 270 g/l e a uma alta taxa de alimentação. Com isso a eficiência da moagem por tonelada de  $TiO_2$  permanece baixa. A eficiência da moagem depende do e-

quipamento usado e da capacidade e será óbvia para aqueles versados na técnica.

O tratamento com moagem a úmido após o revestimento melhora ainda mais a dispersibilidade e a transparência do produto final de dióxido de titânio. Não observou-se que a moagem a úmido aumente a fotoatividade do produto final de dióxido de titânio, o que é importante para as aplicações do produto. Antes, acreditava-se que não era mais possível utilizar uma moagem eficaz após o pós-tratamento, uma vez que o revestimento se rompe e propriedades importantes se perdem, tais como, por exemplo, a força da fotoestabilidade. Contudo, este não foi o caso. Em vez disso, mediante a adição da etapa de moagem a úmido entre o revestimento e a secagem por pulverização de acordo com a invenção, melhor dispersibilidade foi obtida sem perda da fotoestabilidade.

Na etapa de processamento B5, a massa de dióxido de titânio revestida e moída a úmido da etapa B4 é seca por pulverização e moída por pulverização para a obtenção do produto final de dióxido de titânio de uma maneira conhecida na técnica.

A presente invenção também descreve um novo produto de dióxido de titânio microcristalino com estrutura de rutilo de acordo com a reivindicação 13. O tamanho de cristal ( $d_{50}$ ) do produto é inferior a 60 nm, preferivelmente inferior a 50 nm. O tamanho de cristal é mais preferivelmente de 20 a 40 nm, mais preferivelmente de 30 nm; o tamanho de partícula ( $d_{50}$ ) é inferior a 0,150  $\mu\text{m}$  e tem boa dispersibilidade, o  $U/V \cdot 100$  p rat é de 500 ou mais. A área de superfície específica (BET) do produto assim obtido é de 55  $\text{m}^2/\text{g}$  ou inferior e sua fotoestabilidade é preferivelmente inferior a 10. O produto de dióxido de titânio de acordo com a invenção também é caracterizado por uma boa transmissão da luz visível, o que pode ser visto na figura 3B. A figura 3 mostra a curva de transmissão de uma película de laca contendo as partículas do produto de dióxido de titânio de acordo com a invenção. A transmissão da curva de transmissão da película de laca contendo o produto de dióxido de titânio de acordo com a invenção é pelo menos tão boa ou permeável quanto a transmissão da curva mostrada na figura 3B'. Normal-

mente, a permeabilidade ou a transmissão são descritas pelo valor  $T = 60\%$ , que é obtido a um comprimento de onda de 490 nm.

De acordo com uma modalidade preferida, o tamanho de cristal do produto é de 20 a 40 nm, mais preferivelmente de 30 nm. O tamanho de cristal pode ser variado no método, dependendo do objetivo de uso.

A boa dispersibilidade do produto de acordo com a invenção refere-se a uma propriedade definida por uma medição da turbidez. Na medição, a alteração da absorção de uma amostra dispersa em uma fase aquosa durante a noite é observada em função do comprimento de onda por meio de espectrofotometria de uma maneira conhecida na técnica. A  $U/V \cdot 100$  p rat pode ser calculada a partir da curva medida, o que pode ser usado para descrever a largura ou a estreiteza da distribuição dos tamanhos de partícula. Quanto mais elevado o valor do  $U/V \cdot 100$  p rat, mais estreita a distribuição do tamanho de partícula, isto é, melhor a moagem do produto realizada e, além disso, melhor a dispersibilidade do produto. Em conexão com a invenção, o termo "boa dispersibilidade" refere-se a uma propriedade que é obtida para um produto que tem um valor de  $U/V \cdot 100$  p rat de 300 ou mais, preferivelmente de 500 ou mais.

O valor de  $U/V \cdot 100$  p rat do produto de acordo com a invenção é preferivelmente superior a 550. Isso indica que ele também proporciona uma proteção UV extremamente boa devido à grande inclinação da curva.

A dispersibilidade depende de vários fatores, mas neste caso o tamanho de partícula provou ser o mais essencial. Quando o tamanho de partícula diminui, a dispersibilidade se deteriora devido à tendência natural das partículas de flocular.

A área de superfície específica do produto de dióxido de titânio de acordo com a invenção, (BET) é  $\leq 55$  m<sup>2</sup>/g, preferivelmente  $\leq 50$  m<sup>2</sup>/g quando a distribuição do tamanho de cristal ( $d_{50}$ ) é de  $30 \pm 5$  nm. Mais preferivelmente, quando o tamanho de cristal médio é de ( $d_{50}$ )  $30 \pm 3$  nm, o BET é  $\leq 45$  m<sup>2</sup>/g.

O produto de acordo com a invenção tem um baixo tamanho médio de partícula que é, contudo, fácil de controlar, e uma estreita distribui-

ção de tamanho de partícula. Essa distribuição é preferencialmente alcançada usando-se na calcinação um produto químico de pré-tratamento tal como o di-hidrogênio fosfato de potássio. Além disso, uma etapa de moagem a úmido adicional é mais preferencialmente usada na preparação antes da secagem a seco e da moagem por pulverização. O produto de acordo com a invenção é mais preferivelmente preparado pelo método descrito na reivindicação 1. Usando-se o método de acordo com a invenção, um produto microcristalino com dispersibilidade definitivamente melhor pode ser preparado em comparação com o método mencionado na especificação de patente EP 0.444.798.

Além disso, o produto de dióxido de titânio de acordo com a invenção é muito fotoestável. Normalmente, a fotoestabilidade é descrita pela taxa de formação de acetona, como descrito na especificação de patente FL 20040186. Contudo, com a distinção de que, como o gás a ser decomposto, ela usa uma mistura de aldeído e tolueno em vez de propanol, e a fotoestabilidade é descrita pela taxa de formação de  $\text{CO}_2$  e não pela de acetona. O produto de dióxido de titânio de acordo com a invenção é caracterizado pela taxa de formação de acetona, que é inferior a 10 ppm/h, preferivelmente inferior a 5 ppm/h.

O novo produto de dióxido de titânio de acordo com a invenção é preferivelmente preparado de acordo com o método descrito acima. O produto preparado pelo método de acordo com a invenção é caracterizado por um produto de calcinação de fácil moagem, sendo que a distribuição final do tamanho de partícula do produto final pode ser controlada por um número de etapas de moagem definitivamente menor. Foi observado ainda que a adição de uma etapa de moagem a úmido adicional (B4) tornou a moabilidade mais fácil e a distribuição do tamanho de partícula mais estreita. O número de etapas de moagem necessárias pode ser preferivelmente diminuído pela metade.

O controle ótimo do tamanho de partícula e da distribuição do tamanho de partícula proporcionado pelo produto de acordo com a invenção implica um produto de dispersibilidade consideravelmente melhor, o que in-

tensifica ainda mais a propriedade de brilho metálico, o efeito flip-flop, exigido por certas aplicações.

Em uma modalidade preferida, o novo produto de dióxido de titânio de acordo com a invenção pode ser usado em composições de tinta de efeito, tais como tintas automotivas brilhantes, para proporcionar uma dependência extremamente forte do comprimento de onda da luz visível e o efeito da reflexão. Nesse caso, uma composição de tinta é proporcionada que pode ser usada para proporcionar um efeito flip dourado brilhante, com um  $20^{\circ} b^*$  de 8 ou mais, e um efeito flop azul escuro, com  $115^{\circ} b^*$  de -11 ou menos.

A invenção descreve uma tinta de efeito contendo o produto de dióxido de titânio de acordo com a invenção acima, dando à tinta o efeito flip-flop. A tinta é preferivelmente usada para proporcionar um efeito flip-flop com  $20^{\circ} b^*$  de 8 ou mais e um efeito flop azul escuro com  $115^{\circ} b^*$  de -11 ou menos.

A invenção descreve ainda uma composição de laca de madeira na qual o produto de dióxido de titânio de acordo com a invenção pode ser usado como um protetor UV.

A invenção é ilustrada por meio dos exemplos a seguir. Caso não sejam mencionados separadamente, os materiais e materiais iniciais são produtos comercialmente disponíveis ou que podem ser produzidos por uma técnica conhecida.

#### Exemplos

##### Exemplo 1

A figura 1 mostra essencialmente as etapas de processamento usadas na preparação do dióxido de titânio. A preparação do dióxido de titânio pelo método do sulfato começa com a reação do concentrado de ilmenita com ácido sulfúrico. A massa sólida assim obtida é dissolvida por meio de água e resíduos ácidos. Impurezas são removidas e o sulfato de ferro é cristalizado. A solução contendo titânio é concentrada e o hidrato de dióxido de titânio é precipitado por hidrofilição. Essa massa precipitada é lavada em várias etapas para remover os sais.

Cerca de 10 toneladas dessa massa precipitada lavada, expressada como  $\text{TiO}_2$ , são tomadas a parte e elutriadas com água para produzir uma densidade de 300 a 400 g/l, sendo o objetivo 350 g/l. A pasta fluida assim obtida é tornada altamente alcalina,  $\text{pH} > 11$ , mediante a adição de cerca de 15 toneladas de NaOH como uma solução de NaOH a  $60^\circ\text{C}$ , sua concentração sendo de 700 g/l. A temperatura da pasta fluida é elevada até  $95^\circ\text{C}$  e esta é agitada a esta temperatura por duas horas. No tratamento, a massa de hidróxido de titânio reage com lixívia formando um titanato de sódio sólido do qual os íons de sulfato são removidos mediante lavagem da pasta fluida com água quente até que nenhum sulfato seja encontrado no filtrado quando precipitado com cloreto de bário (figura 1, etapa A1).

O filtrado contendo sódio e livre de sulfato é elutriado em água de maneira que a concentração da pasta fluida, expressada como dióxido de titânio, seja de cerca de 180 g/l. A pasta fluida é aquecida até uma temperatura de 40 a  $45^\circ\text{C}$  a uma velocidade de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . O teor ácido da pasta fluida é definido como 30 g de HCl/l pela adição de uma solução de ácido clorídrico a 30% para criar cristais estruturados como rutilo. Quando necessário, o teor de HCl é ajustado por titulação e corrigido. A temperatura da pasta fluida é lentamente elevada até  $90^\circ\text{C}$  a uma velocidade de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  e sob agitação constante. A esta temperatura, a pasta fluida é cozida sob agitação por 120 min (figura 1, etapa A2).

Finalmente, a pasta fluida é neutralizada com carbonato de sódio ou hidróxido de sódio de maneira que o pH se estabilize em 4,7 a 4,8. A pasta fluida neutralizada é filtrada e lavada com cerca de quatro litros de água destilada. O teor seco do filtrado é assim de cerca de 30% (figura 1, etapa A3).

cerce de 10 toneladas de massa lavada, expressadas como  $\text{TiO}_2$ , são tomadas à parte e elutriadas com água para produzir uma densidade de 150 a 250 g/l, isto é, cerca de 40 a 50  $\text{m}^3$  de pasta fluida são obtidas. A elutriação é realizada em um contêiner equipado com um agitador ao qual 60 kg de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  comercial em pó são adicionados como produto químico de pré-tratamento. Deixa-se a pasta fluida se misturar por cerca de 4 horas

antes de iniciar a alimentação da fornalha (figura 1, etapa A4).

Uma amostra é retirada da fornalha e seca, um difractograma por raios-X é feito e descobre-se que mais de 99,0% do dióxido de titânio microcristalino tem a forma de cristal de rutilo.

5 O filtrado de dióxido de titânio é calcinado em um forno giratório em rotação contínua a uma temperatura de 720°C. O tempo de permanência é de cerca de uma hora em média. Ao medir a imagem por microscopia eletrônica do produto com estrutura de rutilo calcinado, o tamanho de cristal médio é de 30 nm, a largura da distribuição sendo de 10 a 50 nm. O teor de sódio do produto calcinado é inferior a 0,1% e o teor de cloreto é inferior a 10 0,05% (figura 1, etapa A5). A imagem por microscopia eletrônica do produto assim criado é mostrada na figura 7 (mag. 160.000).

O dióxido de titânio livre de sais é elutriado em água destilada como uma pasta fluida densa por meio de um agente dispersante. A moagem a úmido é realizada em um moinho de areia. Normalmente, o produto é 15 moído a úmido três vezes (figura 1, etapa B1).

Os cristais separados pela moagem são pós-tratados com compostos de alumínio, sílica e/ou zircônio, de acordo com o objetivo de uso. As amostras estão agora revestidas com óxido de zircônio (1,0%) e óxido de 20 alumínio (4,0%) (figura 1, etapa B2). Como uma receita, outras receitas conhecidas para o tratamento de pigmentos de dióxido de titânio também podem ser usadas, tais como, por exemplo, aquelas apresentadas na especificação de patente FL 62130.

5% de TMP são adicionados à amostra de massa revestida lavada e filtrada e depois ela é moída a úmido uma vez mais antes da secagem por pulverização (figura 1, etapas B3 e B4).

O TiO<sub>2</sub> microcristalino seco por pulverização é moído por pulverização em um fino pó com um tamanho de cristal de cerca de 30 nm (figura 1, etapa B5). O tamanho de partícula é definitivamente maior, de cerca de 0,1 µm, 30 medido pelo dispositivo Master Malvernsize.

Após a secagem por pulverização, o espectro UV-vis do produto final assim obtido é medido a partir da pasta fluida aquosa. Observa-se que

ele se encontra quase no mesmo nível do produto no estágio da moagem em moinho de areia após a etapa de calcinação.

#### Exemplo 2

É examinado o efeito do método de preparação sobre a moabilidade, a dispersibilidade e a distribuição do tamanho de partícula das amostras.

A moabilidade é avaliada tanto com base nas curvas de turbidez medidas com um espectrofotômetro quanto com base nas distribuições dos tamanhos de partícula medidas com um Malvern Mastersizer 200.

As amostras são preparadas de acordo com o exemplo 1 de maneira que a massa precipitada cozida com ácido seja filtrada e lavada. Depois, 0,6% de di-hidrogênio fosfato de potássio são adicionados à massa. A massa é calcinada em um forno giratório a 730°C por cerca de 1 hora. Após a calcinação, o produto do forno é moído a úmido quatro vezes no moinho de areia. As partículas são revestidas com óxidos de zircônio e de alumínio ( $ZrO_2$  1,0% de  $TiO_2$  e  $Al_2O_3$  4,0% de  $TiO_2$ ) e filtradas e lavadas com água. 5% de TMP são adicionados à massa e depois a amostra é dividida em duas partes. A amostra A é submetida a uma moagem a úmido adicional antes da secagem por pulverização e da moagem por pulverização. A amostra B é seca e moída sem a moagem a úmido adicional. A amostra de referência C é preparada de uma maneira descrita na patente EP 0 444 798, exemplo 1, até a obtenção de um tamanho de partícula de 30 nm (EP 0 444 798, exemplo 9). O produto calcinado C é submetido às etapas de pós-tratamento de maneira similar à amostra B.

As amostras do produto final moída por pulverização A, B e C são dispersadas em água deionizada, à qual 0,1% por volume de 1-amino-2-propanol (MIPA) puro foram adicionados. A turbidez dentro da faixa de 350 a 1100 nm é medida a partir das dispersões aquosas diluídas com um espectrofotômetro a intervalos de um nanômetro.

Na tabela 1, o grau de fineza do pigmento é determinado por meio de quatro quantidades:

- 1)  $abs(max)$ : o comprimento de onda máximo de absorção (nm),

- 2)  $U/V*100$ : a absorção do comprimento de onda máximo de absorção dividida por uma absorção de comprimento de onda de 450 nm \*100,
- 3)  $abs(max)$ : a absorção no comprimento de onda máximo de absorção e
- 5 4)  $abs(450\text{ nm})$ : a absorção a um comprimento de onda de 450.

Tabela 1

| Quantidade | A    | B    | C    |
|------------|------|------|------|
| 1          | 322  | 329  | 339  |
| 2          | 560  | 305  | 197  |
| 3          | 1,01 | 1    | 0,99 |
| 4          | 0,18 | 0,34 | 0,52 |

A figura 2 mostra os espectros UV-vis dos produtos A e B comparados com os do produto C. No que diz respeito ao produto de referência, os pigmentos microcristalinos A e B preparados de acordo com a invenção estão definitivamente melhor moídos e dispersados. Assim, a dispersibilidade melhora quando o produto é preparado usando-se um produto química de pré-tratamento (produto B) em comparação com o produto de referência C. A dispersibilidade é ainda mais melhorada e atinge um valor de  $U/V*100$  de 550 ou mais quando além da substância química de pré-tratamento a etapa adicional de moagem a úmido é usada antes da secagem por pulverização, produto A.

### Exemplo 3

As distribuições dos tamanhos de partícula dos produtos C e A são medidas de acordo com o exemplo 2 com um Malvern Mastersize 2000. No método, a amostra é elutriada para formar uma suspensão e a suspensão, em um ciclo contínuo, é guiada através de uma cuveta através da qual um feixe de leiser é focalizado. As partículas da amostra fazem com que o feixe de laser monocromático se espalhe em diversos ângulos, dependendo do tamanho delas. A intensidade da radiação espalhada em diferentes ângulos é medida. A distribuição dos tamanhos de partícula da amostra é calculada a partir das intensidades espalhadas de acordo com as teorias de Mie ou

Fraunhofer. A medição é realizada de acordo com as instruções de operação do dispositivo.

A figura 6 e a tabela 2 mostram a distribuição dos tamanhos de partícula. A distribuição dos tamanhos de partícula da amostra do produto de referência C é definitivamente bimodal e o valor  $d_{50}$  definitivamente mais alto.

Tabela 2

| Amostra | $d_{10}$            | $d_{50}$            | $d_{90}$            |
|---------|---------------------|---------------------|---------------------|
| C       | 0,103 $\mu\text{m}$ | 0,606 $\mu\text{m}$ | 1,806 $\mu\text{m}$ |
| A       | 0,056 $\mu\text{m}$ | 0,099 $\mu\text{m}$ | 0,182 $\mu\text{m}$ |

#### Exemplo 4

As fotoatividades dos produtos A, B e C do exemplo 2 são medidas por um método de fase gasosa conhecido.

No método, 2-propanol é injetado em uma câmara fechada. A amostra em pó, em uma placa de Petri, é iluminada por uma lâmpada de xenônio. O 2-propanol primeiro se decompõe em acetona e, finalmente, em dióxido de carbono. A formação de dióxido de carbono é essencialmente uma consequência da atividade fotocatalítica. Um número mais alto representa uma maior fotoatividade.

As fotoatividades resultantes assim obtidas estão na tabela 3.

Tabela 3

| Amostra | Formação de $\text{CO}_2$ (ppm/h) | Formação de acetona (ppm/h) |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------|
| A       | 0                                 | 7                           |
| B       | 0                                 | 6                           |
| C       | 7                                 | 8                           |

Com base nos resultados da Tabela 3, poderia ser estabelecido que a etapa de moagem a úmido adicional não aumenta a atividade fotocatalítica do produto A, o que é importante nas aplicações.

#### Exemplo 5

O produto G, que foi preparado pelo método descrito no exemplo 1, foi comparado com outros produtos A e F disponíveis no mercado, produ-

tos com composições químicas tão similares quanto possível. As propriedades examinadas foram:

1. Tamanho do cristal de rutilo (nm) definido por difração de raios X (DRX) por um método conhecido.
- 5 2. Área de superfície específica (BET) ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), definida por um método conhecido.
3. Quantidade  $U/V \cdot 100$ , que descreve a dispersibilidade, definida a partir da curva de turbidez.
4. Fotoestabilidade, medida como a velocidade da formação de acetona (ppm/h).
- 10

Com base nos resultados das medições mostradas na tabela 4, pode-se observar que a fotoestabilidade do produto G de acordo com a invenção é superior em comparação com outros produtos e dióxido de titânio com estrutura de rutilo. Ao mesmo tempo, o produto G proporciona uma dispersibilidade extremamente boa. A estreiteza da distribuição dos tamanhos de cristal no que diz respeito às amostras de referência aparece sob a forma de um valor BET mais baixo, enquanto a distribuição mais estreita dos tamanhos de partícula aparece como um valor de  $U/V \cdot 100$  mais alto.

Tabela 4

|   | A   | B   | C   | D   | E   | F   | G   |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1 | 27  | 47  | 22  | 27  | 25  | 29  | 29  |
| 2 | 51  | 37  | 53  | 61  | 71  | 60  | 42  |
| 3 | 549 | 306 | 473 | 369 | 363 | 300 | 640 |
| 4 | 53  | 80  | 357 | 18  | 17  | 13  | 2   |

#### 20 Exemplo 6

As películas de laca A', B' e C' (película de referência) são feitas a partir dos produtos de dióxido de titânio A e B e do produto de referência C, feitos por sua vez de acordo com o exemplo 2. O dióxido de titânio é misturado com 2,0% em peso de base de verniz de acrílico diluível em água mediante combinação da dispersão de  $\text{TiO}_2$  aquosa com a composição de base e agitação (Skandex BA-EL-T) por cerca de 5 minutos. A viscosidade da composição de laca é ajustada em 25-30 s/DIN-Becher de 4 mm.

A figura 3 mostra os espectros de transmissão das películas de laca. A transmissão da película B' é definitivamente melhor na área total do espectro visível em comparação com a da película C'. A transmissão melhora ainda mais com a película A' em toda a faixa espectral em comparação com as películas B' e C'.

Os valores de referência para os vários comprimentos de onda são mostrados na tabela 5. A película 0 é a composição de laca básica sem dióxido de titânio.

Tabela 5

| Comprimento de onda | película 0 | A' | B' | C' |
|---------------------|------------|----|----|----|
| 375                 | 80         | 40 | 24 | 20 |
| 400                 | 81         | 50 | 37 | 29 |
| 550                 | 85         | 74 | 70 | 57 |

#### 10 Exemplo 7

Os dióxidos de titânio A, B e C e B' que foram feitos pelos métodos descritos no exemplo 2, distanciando-se B' do produto B no que diz respeito à sua temperatura de calcinação de 670°C, são misturados com 1,5 e 2,0% em peso de TiO<sub>2</sub>/2% em peso de uma composição de tinta automotiva de base com alumínio, apropriada para uma tinta de efeito metálico.

A figura 5 mostra reflexos que foram medidos em ângulos diferentes com um fotômetro espectral Gonio (Optronic GmbH) em amostras de tinta de efeito contendo a amostra de referência C e as amostras A, B e B' de acordo com a invenção, de acordo com o modelo de descrição de cores CI-ELAB. Por meio da tinta de efeito assim criada, uma dependência de ângulo extremamente forte é proporcionada por revestimentos que contêm o dióxido de titânio de acordo com a invenção. O efeito de flip dourado brilhante 20° b\* é superior a 8 e o efeito de azul escuro 115° b\* é inferior a -11.

Além do mais, deve ser afirmado que a intensidade do efeito assim proporcionado é alta. Em comparação com as composições de tintas conhecidas disponíveis, para um efeito proporcionado pela composição de tinta contendo o produto de dióxido de titânio de acordo com a invenção,

apenas cerca de 25% de uma quantidade correspondente de dióxido de titânio é necessária na composição de tinta para proporcionar o mesmo efeito.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método de preparação de um produto de dióxido de titânio microcristalino, estruturado como rutilo, de boa dispersibilidade, com um tamanho de cristal inferior a 60 nm a partir de um material inicial de dióxido de titânio, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:
- 5
- A. Tratamento do material inicial de dióxido de titânio para convertê-lo em dióxido de titânio de maneira que
- A1. O material inicial de dióxido de titânio seja tratado com uma base para ter um valor de pH alcalino;
- 10
- A2. O precipitado obtido na etapa A1 seja tratado adicionalmente com ácido clorídrico de maneira que o teor final de ácido clorídrico seja ajustado em 8 a 35 g/l;
- A3. O precipitado obtido na etapa A2 seja neutralizado em uma pasta fluida com um valor de pH de 4,0 a 6,0;
- 15
- A4. A pasta fluida neutralizada obtida na etapa A3 seja preparada com um produto químico de pré-tratamento;
- A5. A pasta fluida preparada obtida na etapa A4 seja calcinada; e
- B. O dióxido de titânio obtido na etapa A seja tratado adicionalmente de maneira a ser convertido em um produto final de dióxido de titânio.
- 20
2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o produto de pré-tratamento químico mencionado ser o di-hidrogênio fosfato de potássio,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ou uma mistura de compostos de potássio e de fósforo, que antes ou durante a calcinação reage em di-hidrogênio fosfato de potássio.
- 25
3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o produto de pré-tratamento químico mencionado ser adicionado em uma quantidade de 0,2 a 1% por peso, calculada como di-hidrogênio fosfato de potássio.
- 30
4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de o produto de pré-tratamento químico mencionado ser adicionado como pó sólido à pasta fluida neutralizada, que está em mistura e que é obtida na etapa A3.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de o material inicial de dióxido de titânio mencionado ser um hidrato de dióxido de titânio sólido.

5 6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de, na etapa A2, o produto obtido na etapa A1 ser elutriado em água mediante a elevação da temperatura da pasta fluida para 40-45°C e, posteriormente, pelo ajuste do teor de ácido clorídrico ao teor de ácido clorídrico final mencionado da etapa A2.

10 7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de, na etapa A3, a neutralização ser realizada com hidróxido de sódio ou carbonato de sódio e, depois, o produto ser filtrado e lavado.

15 8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de o processamento adicional da etapa B compreender as seguintes etapas sucessivas:

B1. A massa obtida na calcinação é moída a úmido;

B2. A massa obtida na moagem a úmido tem sua superfície tratada;

B3. A massa com a superfície tratada é filtrada e lavada;

20 B4. A massa obtida na etapa B3 é novamente moída a úmido; e

B5. A massa obtida na etapa B4 é secada por pulverização e moída por pulverização para se preparar o produto final de dióxido de titânio.

25 9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de, na etapa B4, a massa obtida na etapa B3 ser elutriada em água e um aditivo orgânico ser adicionado à pasta fluida.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o aditivo orgânico mencionado conter trimetilolpropano.

30 11. Método de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado pelo fato de o aditivo orgânico mencionado ser adicionado em uma quantidade de 2 a 8% por peso.

12. Produto de dióxido de titânio, microcristalino, com estrutura de rutilo e de boa dispersibilidade com um tamanho de cristal inferior a 60 nm

caracterizado pelo fato de ser preparado pelo método como definido em qualquer uma das reivindicações de 8 a 11 e apresentar o valor  $U/V \cdot 100$  p rat definido a partir da sua curva de turbidez sendo de 500 ou mais.

5 13. Produto de dióxido de titânio microcristalino, com estrutura de rutilo e de boa dispersibilidade de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que

a) o valor  $U/V \cdot 100$  p rat definido a partir da sua curva de turbidez sendo de 500 ou mais;

10 b) sua área de superfície específica (BET) sendo de  $55 \text{ m}^2/\text{g}$  ou menos;

c) sua distribuição de tamanho de partícula  $d_{50}$  sendo inferior a  $0,150 \text{ }\mu\text{m}$ ; e

15 d) a transmissão da curva de transmissão da película de laca contendo partículas sendo pelo menos tão permeável quanto a transmissão da curva B' mostrada na fig. 3.

14. Tinta de efeito, caracterizada pelo fato de que contém o produto de dióxido de titânio como definido na reivindicação 12 ou 13 para dar à tinta um efeito flip-flop.

20 15. Composição de laca para madeira, caracterizada pelo fato de que contém o produto de dióxido de titânio como definido na reivindicação 12 ou 13 como um agente protetor de UV.

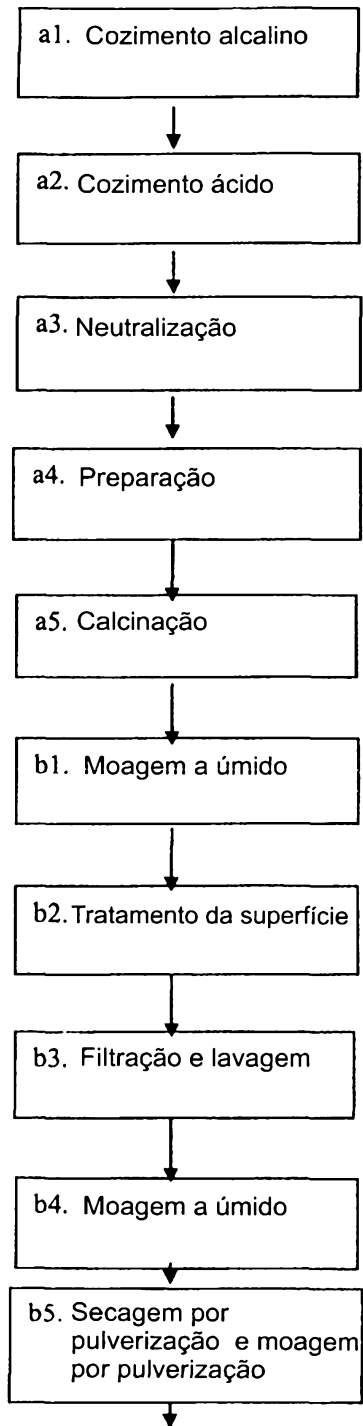


Fig. 1

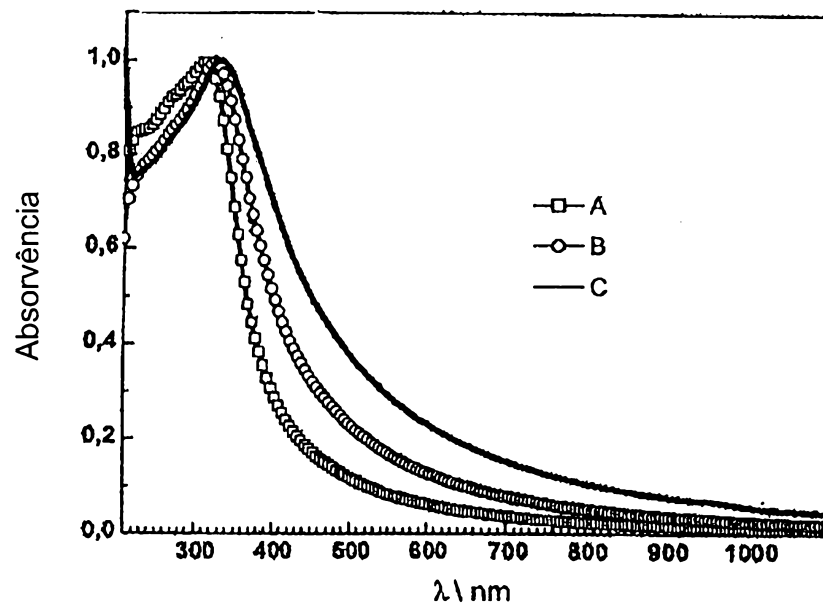


Fig. 2

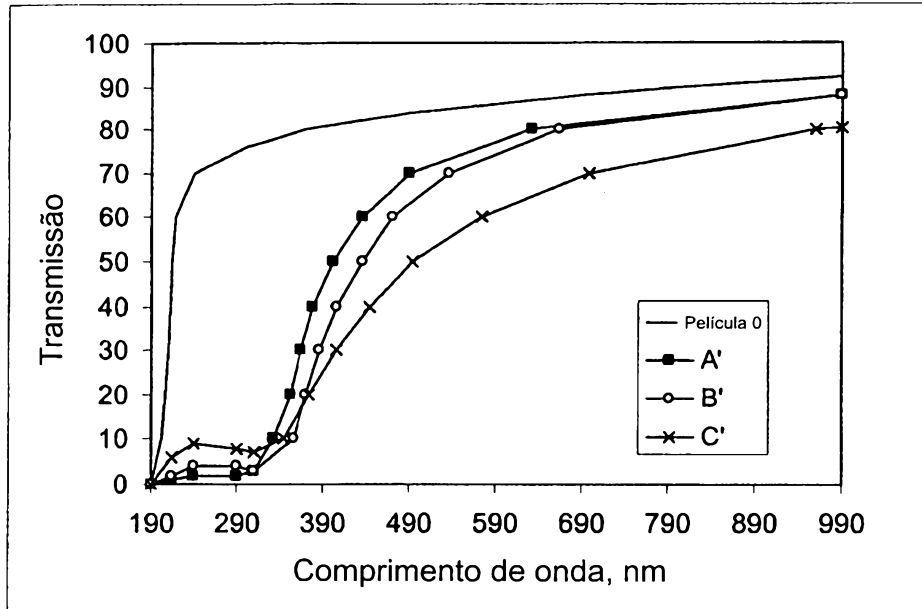


Fig. 3

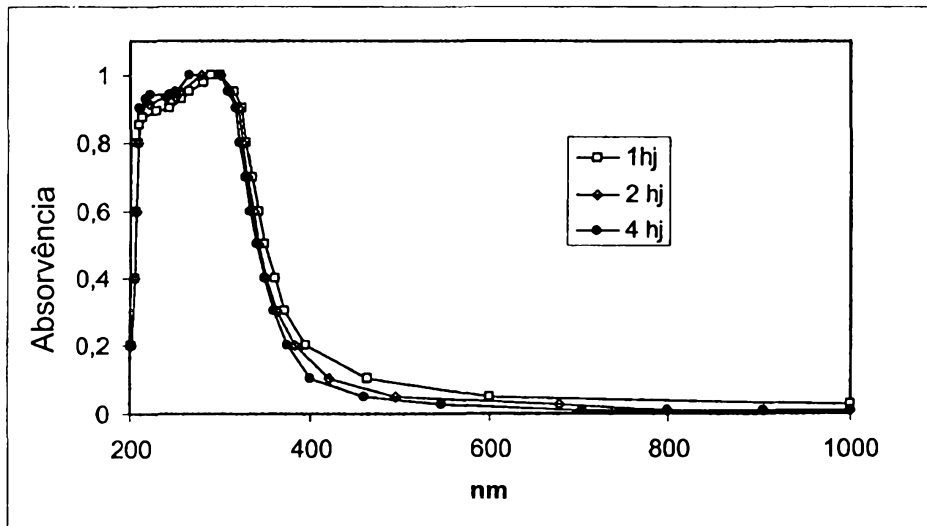


Fig. 4

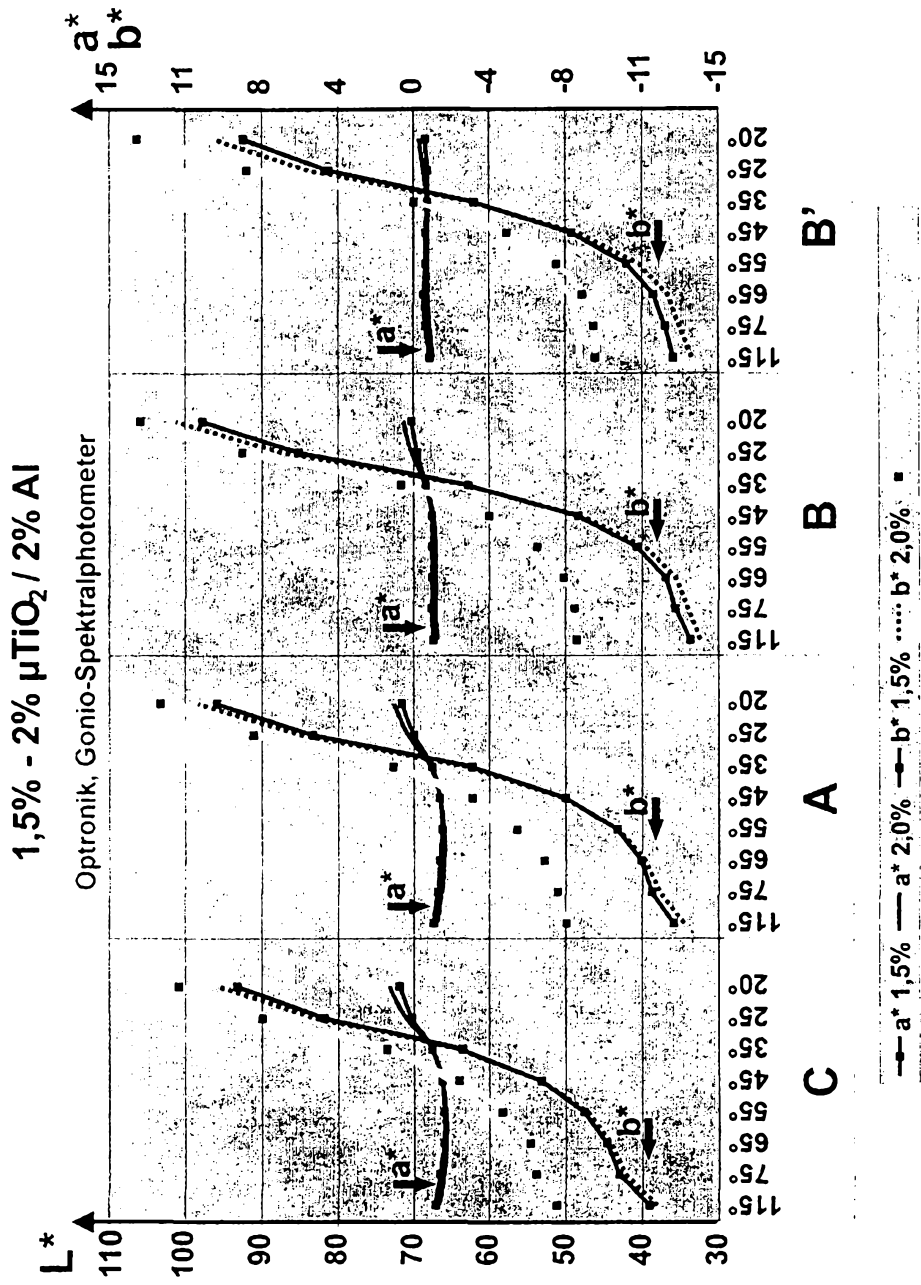


Fig. 5

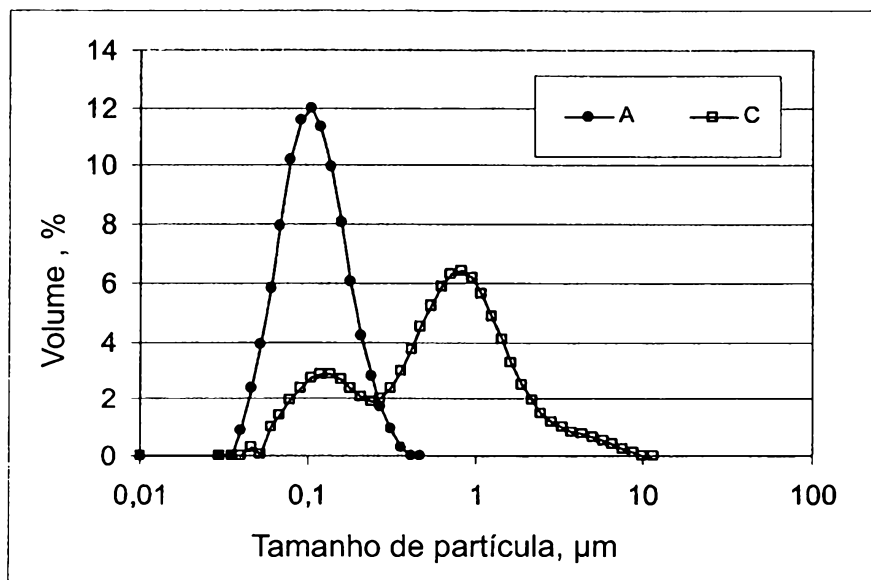


Fig. 6



Fig. 7