



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

(21) **PI0706775-5 A2**

(22) Data de Depósito: 25/01/2007
(43) Data da Publicação: 05/04/2011
(RPI 2100)



(51) *Int.Cl.:*
C09C 1/36
D21H 17/69

(54) Título: **PIGMENTO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM ELEVADA OPACIDADE E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 30/01/2006 DE 10 2006 004 344.8

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

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

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007000625 de 25/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/085445 de 02/08/2007

(57) Resumo: PIGMENTO DE DIOXIDO DE TITÂNIO COM ELEVADA OPACIDADE E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO. A presente invenção refere-se a um pigmento de dióxido de titânio de rutilo para a aplicação em papéis de decoração com elevada opacidade dos papéis, em face do estado da técnica, assim como a um processo para a preparação. O pigmento apresenta um revestimento de superfície, que contém fosfato de alumínio, óxido de alumínio, óxido de silício e óxido de titânio, contudo, não contém quaisquer quantidades significativas de um composto de zircônio. O óxido de silício está presente em deposição frouxa, a superfície específica, de acordo com BET, importa em pelo menos 15 m²/g. O processo de preparação é caracterizado pelo fato de que, primeiramente, é adicionado um componente de alumínio e um componente de fósforo a uma suspensão de TiO₂. A seguir, ocorre a adição de um componente de silício alcalino e de um componente de titânio que reage de maneira ácida e, de maneira ótima, de um outro componente regulador do valor de pH, sendo que o valor de pH é ajustado para um valor na faixa de 4 até 9.



PI0706775-5

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PIGMENTO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM ELEVADA OPACIDADE E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO".

Campo da Invenção

- 5 A presente invenção refere-se a um pigmento de dióxido de titânio com elevada opacidade, a um processo para a sua preparação e a sua aplicação em papéis decorativos ou em folhas decorativas.

Antecedentes da Invenção

- 10 Papéis decorativos ou folhas decorativas são um componente de um material de revestimento duroplástico, decorativo, o qual é empregado, de preferência, para a valorização de superfícies de móveis, para assoalhos laminados e na construção interna. Como laminados, são designados materiais prensados em camadas, nos quais, por exemplo, vários papéis empilhados uns sobre os outros, impregnados, ou papéis e placas de fibras duras
- 15 ou placas de aparas de madeira são prensados uns contra os outros. pela utilização de resinas plásticas especiais, consegue-se uma extraordinária resistência elevada a arranhões, ao impacto, agentes químicos e ao calor dos laminados.

- 20 A utilização de papéis decorativos (dentre os quais, a seguir, devem ser entendidas também sempre as folhas decorativas) possibilita a preparação de superfícies decorativas, sendo que o papel decorativo serve não somente como papel decorativo para, por exemplo, superfícies de materiais de madeira não atrativos, mas, também, como suporte para a resina plástica. Às exigências, que são impostas a um papel decorativo, pertencem,
- 25 entre outras, a opacidade (poder de cobertura), firmeza à luz (estabilidade ao acinzentamento), firmeza de cor, resistência à umidade, capacidade de impregnação e capacidade de impressão.

- 30 A economicidade do processo de preparação de papéis decorativos é determinada, entre outras, pela opacidade do pigmento no papel. A fim de se alcançar a necessária opacidade do papel decorativo, é principalmente notavelmente adequado um pigmento à base de dióxido de titânio. No caso da preparação de papel, via-de-regra, mistura-se um pigmento de dió

xido de titânio ou uma suspensão de pigmento de dióxido de titânio com uma suspensão de polpa química. Além dos materiais de adição pigmento e polpa química, são empregados também, em geral, materiais auxiliares, tais como, por exemplo, agentes resistentes à umidade. As interações dos componentes individuais (polpa química, pigmento, materiais auxiliares e materiais de adição, água) uns com os outros contribuem para a formação de papel e determinam a retenção do pigmento. Por retenção, entende-se o poder de retardamento de todos os materiais inorgânicos no papel, quando da preparação. Aqui, a carga superficial do pigmento desempenha um importante papel em relação às fibras de polpa química.

Sabe-se que pode ser conseguido um aperfeiçoamento da opacidade por tratamentos de superfície no pigmento de dióxido de titânio.

Na patente europeia de número 0713 904 B1, descreve-se um tratamento de superfície, no qual é aplicada uma primeira camada de fosfato de óxido de alumínio em um valor de pH ácido de 4 até 6, e é depositada uma segunda camada de óxido de alumínio em uma faixa de pH de 3 até 10, de preferência, em pH de cerca de 7. Um aperfeiçoamento na retenção é alcançado por uma terceira camada de óxido de magnésio, de modo que o pigmento preparado seja caracterizado pelas camadas seguintes sobrepostas de fosfato de óxido de alumínio, óxido de alumínio e óxido de magnésio.

A patente alemã de número 102 36 366 A1 descreve um processo para o tratamento de superfície de um pigmento de dióxido de titânio, no qual é primeiramente depositado um componente de fósforo, de titânio e de alumínio, e, a seguir, em um valor de pH de 8 até 10, é depositado um componente de magnésio. Esses pigmentos devem apresentar uma firmeza à luz aperfeiçoada e uma elevada opacidade.

A patente alemã de número 103 32 650 A1 descreve um processo para o tratamento de superfície de um pigmento de dióxido de titânio, no qual são aplicados um componente de alumínio e um componente de fósforo, em um valor de pH de pelo menos 10 na suspensão de tratamento de superfície e, a seguir, em um valor de pH abaixo de 9. O processo deve conduzir a uma retenção aperfeiçoada, com igual opacidade. A patente nor-

te-americana de número 6.200.375 descreve um pigmento de dióxido de titânio estável às intempéries para revestimentos de exteriores, sendo que as partículas sobre a superfície apresentam camadas seguintes sobrepostas de hidróxido de zircônio, hidróxido de titânio, fosfato / óxido de silício e hidrato de óxido de alumínio.

Proposição da Tarefa e Breve Texto da Invenção

Tarefa da invenção é a colocação à disposição de um pigmento de dióxido de titânio para a aplicação em papéis decorativos com opacidade elevada em face do estado da técnica. Tarefa da invenção é, além disso, a colocação à disposição de um processo para a preparação de um tal pigmento de dióxido de titânio.

A tarefa é solucionada por um pigmento de dióxido de titânio, que contém partículas de dióxido de titânio de rutilo revestidas, sendo que o revestimento contém fosfato de alumínio, óxido de alumínio, óxido de titânio e óxido de silício e a superfície específica de acordo com BET importa em 15 m²/g. A tarefa é solucionada, além disso, por um processo para a preparação de um pigmento de dióxido de titânio revestido, contendo as etapas:

a) colocação à disposição de uma suspensão aquosa de partículas de dióxido de titânio não-revestidas,

b) adição de um componente de alumínio e de um componente de fósforo,

c) adição de um componente de silício alcalino e de pelo menos um componente regulador do valor de pH, sendo que um dos componentes reguladores do valor de pH é um componente de titânio que reage de maneira ácida e sendo que o valor de pH da suspensão é ajustado para um valor na faixa de 4 até 9. Outras variantes vantajosas da invenção são descritos nas reivindicações dependentes.

Descrição da Invenção

Aqui e nas partes que se seguem, devem ser entendidos por "óxido" também os hidratos ou óxidos contendo água correspondentes. Todas as indicações reveladas com respeito ao valor de pH, temperatura, concentração em % em peso ou % em volume, etc, devem ser entendidas de

maneira tal que todos os valores, que se situem na faixa da precisão de medida respectiva conhecida pelo versado na técnica, sejam englobados em conjunto. A indicação "quantidade significativa" ou "fração significativa", no contexto da presente patente, caracterizam a quantidade menor possível de um componente, a partir da qual as propriedades da mistura são influenciadas no contexto da precisão de medida.

O pigmento de dióxido de titânio de acordo com a invenção é, de preferência, um dióxido de titânio de rutilo. Ele se destaca pelo fato de que, sobre a superfície das partículas, está presente uma camada de compostos contendo alumínio-fósforo-titânio-silício. No caso do composto de silício, trata-se de óxido de silício e/ou possivelmente de titanato de silício. A combinação de um componente de silício e de um componente de titânio, na etapa de processo c), conduz a uma precipitação em forma mais frouxa, por meio do que se origina uma elevação da superfície específica de acordo com BET para valor de pelo menos $15 \text{ m}^2/\text{g}$, de preferência, 20 até $60 \text{ m}^2/\text{g}$, especialmente de 20 até $35 \text{ m}^2/\text{g}$, e uma opacidade aperfeiçoada. O componente de titânio que reage de maneira ácida atua, aqui, de maneira vantajosa.

No processo de acordo com a invenção é depositada, sobre a superfície de partículas de óxido de titânio, uma camada de compostos contendo alumínio-fósforo-titânio-silício, a seguir, de maneira simplificada, designada como camada mista. Primeiramente, são adicionados um componente de alumínio e um componente de fósforo na suspensão de TiO_2 , sendo que o valor de pH da suspensão pode se situar tanto na faixa ácida quanto na faixa alcalina. A seguir, são adicionados à suspensão um componente de silício alcalino e um componente de titânio que reage de maneira ácida e, opcionalmente, pelo menos um outro componente regulador do valor de pH, isoladamente em qualquer seqüência ou em conjunto, depois do que o valor de pH se situa na faixa de 4 até 9 e se deposita a camada mista sobre a superfície das partículas.

O processo de tratamento de superfície que serve de base para a invenção parte de uma suspensão de TiO_2 (etapa a) aquosa e, de preferência, moída a úmido. A moagem a úmido é realizada, eventualmente, em

presença de um agente de dispersão. O tratamento de superfície não ocorre durante a moagem a úmido. No caso do TiO_2 , trata-se de partículas de TiO_2 não-revestidas, isto é, de partículas de estrutura de TiO_2 , preparadas de acordo com o processo de sulfato(PS) ou de acordo com o processo de cloreto (PC). As estruturas são estabilizadas usualmente, no processo PC, por adição de alumínio em nível de 0,3 até 3% em peso, calculado como Al_2O_3 , e um excesso de oxigênio na fase de gás, quando da oxidação do cloreto de titânio para formar dióxido de titânio, de 2 até 15%, e, no processo PS, por dopagem com, por exemplo Al, Sb, Nb ou Zn.

De preferência, é empregado rutilo, especialmente preparado no processo de cloreto. O processo de tratamento de superfície é realizado, de preferência, em uma temperatura abaixo de 80°C , especialmente, a 55 até 65°C .

A suspensão, na etapa a), pode ser ajustada tanto de maneira alcalina, como também, de maneira ácida.

Em uma etapa b), são adicionados um componente de alumínio e um componente de fósforo. Componente de alumínio adequados, para o processo de tratamento de superfície de acordo com a invenção, são sais solúveis em água, que reagem de maneira alcalina ou ácida, por exemplo, aluminato de sódio, sulfato de alumínio, nitrato de alumínio, cloreto de alumínio, acetato de alumínio, etc. Essa escolha não deve ser entendida como uma limitação. O componente de alumínio deve ser adicionado em uma quantidade de 1,0 até 9,0% em peso, de preferência, de 1,5 até 4,5% em peso, calculada como Al_2O_3 , e em relação às partículas de TiO_2 .

Componente de fósforo adequados são compostos inorgânicos, tais como fosfatos alcalinos, fosfato de amônio, polifosfatos, ácido fosfórico, etc. Essa escolha não deve ser entendida como uma limitação. São especialmente preferidos hidrogeno-fosfato dissódico ou ácido fosfórico. O componente de fósforo é adicionado em uma concentração de 1,0 até 5,0% em peso, de preferência, de 1,5 até 4,0% em peso, calculada como P_2O_5 , em relação às partículas de TiO_2 .

Em uma etapa c), são adicionados um componente de silício

alcalino e um componente de titânio que reage de maneira ácida, assim como, de maneira ótima, um ou mais outros componentes reguladores do valor de pH, de modo que seja ajustado um valor de pH na faixa de 4 até 9, de preferência, na faixa de 4 até 6, e, especialmente, um valor de pH de cerca de 5. No caso do componente de silício alcalino, trata-se, de preferência, de vidro solúvel de sódio ou de potássio. São adicionados 0,1 até 5,0% em peso, de preferência, 1,0 até 3,0% em peso de SiO_2 , em relação às partículas de TiO_2 não-revestidas.

No caso do componente de titânio ácido, trata-se, de preferência, de cloreto de óxido de titânio ou de sulfato de óxido de titânio. Pelo componente de titânio, são adicionados 0,1 até 6,0% em peso, calculado como TiO_2 , em relação às partículas de TiO_2 não revestidas.

O componente regulador do valor de pH empregado pode ser um ácido ou uma solução aquosa. Como ácido, podem ser empregados, por exemplo, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico ou um outro ácido adequado. Além disso, pode ser utilizado, no lugar do ácido, também um sal que reaja de maneira ácida correspondente, tal como, por exemplo, sulfato de alumínio. Como solução aquosa, é utilizada, de preferência, solução de hidróxido de sódio. São adequados também sais que reajam de maneira alcalina. São conhecidos, pelo versado na técnica, compostos reguladores do valor de pH adequados. A escolha, por isso, não deve ser entendida como uma limitação da invenção.

Mostrou-se como vantajoso, em uma, então, seguinte etapa d), se aplicar, sobre a camada mista, uma camada de óxido de alumínio concebida de maneira tal que, pela adição em paralelo de um componente de alumínio alcalino e de um componente de alumínio ácido (por exemplo, aluminato de sódio / sulfato de alumínio) ou pela adição de um componente de alumínio alcalino, tal como aluminato de sódio e de um ácido, por exemplo, ácido sulfúrico ou ácido clorídrico, ou pela adição de um componente de alumínio ácido, tal como, por exemplo, sulfato de alumínio, em conjunto com uma solução alcalina, tal como, por exemplo, NaOH , o valor de pH é mantido na faixa de 4 até 9. Nesse caso, ou os componentes podem ser adicionados

de maneira tal que o valor de pH permaneça constante em um valor na faixa de 4 até 9. Ou os componentes são adicionados em uma combinação tal que o valor de pH, durante a adição, varie dentro da faixa de valores de pH de 4 até 9. Essas variantes de processo são conhecidas pelo versado na técnica. Para o ajuste do valor de pH, são adequados, por exemplo, soluções alcalinas ou ácidos (por exemplo, NaOH / H₂SO₄) ou soluções de sais que reajam de maneira alcalina ou ácida (por exemplo, aluminato de sódio / sulfato de alumínio). Como especialmente vantajoso, mostrou-se realizar o tratamento no valor de pH que fora ajustado na etapa c).

De acordo com a necessidade, ocorre, a seguir, em uma etapa e), o ajuste do valor de pH para cerca de 6 até 7, por exemplo, com soluções alcalinas / ácidos (por exemplo, NaOH / H₂SO₄) ou com soluções de sal alcalinas / ácidas, tais como aluminato de sódio / sulfato de alumínio.

A quantidade dos componentes de alumínio empregados nas etapas c), d) e e), calculada como Al₂O₃, deve ser deduzida da quantidade de Al₂O₃ já utilizada na etapa b). A soma dos componentes de alumínio empregados nas etapas b) até e), calculada como Al₂O₃, em relação às partículas de TiO₂ não revestidas, importa, de maneira ideal, em 1,0 - 9,0% em peso, de preferência, em 2,0 até 8,0% em peso, e, especialmente, 3,0 até 6,5% em peso. Igualmente, a quantidade dos componentes de fósforo eventualmente empregados nas etapas c) e d), calculada como P₂O₅, deve ser deduzida da quantidade de P₂O₅ utilizada na etapa b). A soma dos componentes de fósforo empregados nas etapas b) até d), calculada como P₂O₅, importa, de maneira ideal, e, 1,0 até 5,0% em peso, de preferência, em 1,5 até 4,0% em peso, calculado como P₂O₅, em relação às partículas de TiO₂ não-revestidas.

Em uma concretização especial do processo de acordo com a invenção, não são empregadas quaisquer quantidades significativas de um componente de Zr ou de um componente de Ce.

Via-de-regra, não é necessário se submeter o pigmento tratado em superfície, subsequente, a um tratamento térmico, em temperaturas > 200°C.

Em uma concretização preferida do processo de acordo com a invenção, parte-se de uma suspensão de TiO_2 alcalina. Para isto, na etapa a), ajusta-se a suspensão primeiramente com compostos alcalinos adequados, por exemplo, NaOH , para um valor de pH de pelo menos 10. Isso se dá, caso ocorra uma moagem à úmido, de maneira ideal, antes da moagem.

Na etapa b), é adicionado à suspensão, a seguir, um componente de alumínio e um componente de fósforo, em cada caso, em forma de uma solução aquosa. Durante a adição dos componentes, o valor de pH da suspensão é mantido em pelo menos 10, de preferência, em pelo menos 10,5, e, especialmente de preferência, em pelo menos 11.

Como componente de alumínio alcalino, é especialmente adequado aluminato de sódio. Se se tratar de um composto que reage de maneira ácida, por exemplo, sulfato de alumínio, que, quando da adição, abaxaria o valor de pH para abaixo de 10, mostrou-se como vantajoso compensar este efeito por adição de um composto alcalino adequado, tal como NaOH . São familiares, aos versados na técnica, os compostos alcalinos adequados e as quantidades necessárias a fim de manter o valor de pH em pelo menos 10.

No caso de componentes de fósforo, quando de cuja adição o valor de pH cairia para abaixo de 10, igualmente mostrou-se como vantajoso compensar este efeito por adição de um composto alcalino adequado, tal como NaOH . São familiares, aos versados na técnica, os compostos alcalinos adequados e as quantidades necessárias a fim de manter o valor de pH em pelo menos 10.

Os componentes de Al e de P podem ser adicionados à suspensão em qualquer seqüência, de maneira isolada e sucessiva ou simultaneamente.

Na etapa c), ocorre, a seguir, a adição de um componente de silício alcalino, assim como a adição de um componente de titânio que reage de maneira ácida e, eventualmente, a adição adicional de pelo menos um outro componente regulador do valor de pH, a fim de se ajustar o valor de pH para um valor na faixa de 4 até 9.

A adição do componente de silício e do componente de titânio que reage de maneira ácida e do(s) outro(s) componente(s) regulador(es) do valor de pH, pode ocorrer tanto sucessivamente ou simultaneamente, como, também, em mais de um estágio, em qualquer seqüência.

5 O componente de silício alcalino é, de preferência, vidro solúvel de sódio ou de potássio.

O componente de titânio é, de preferência, cloreto de óxido de titânio. O componente, que reage de maneira ácida empregado adicionalmente, é, de preferência, ácido clorídrico.

10 Em uma concretização alternativa do processo de acordo com a invenção, o tratamento de superfície de acordo com a invenção é iniciado a partir da faixa de valores de pH ácida em diante. Nesse caso, na etapa b), são adicionados componentes de alumínio e de fósforo de maneira tal que o valor de pH da suspensão se situe, a seguir, em um valor abaixo de 4. Deixa-se aos versados na técnica a decisão de se ele deve, já na etapa a), baixar o valor de pH com um ácido adequado, ou se ele deve, na etapa b), por uma combinação adequada dos componentes, eventualmente sob adição de um ácido, baixar o valor do pH para abaixo de 4. Por exemplo, são adequadas as combinações ácido fosfórico / aluminato de sódio ou hidrogeno-
15 fosfato dissódico / sulfato de alumínio. Os componentes podem ser adicionados à suspensão em qualquer seqüência de maneira isolada e sucessiva ou simultaneamente.

Na etapa c), são adicionados o componente de silício alcalino, de preferência, vidro solúvel de sódio ou de potássio, e o componente de
25 titânio que reage de maneira ácida, de preferência, cloreto de óxido de titânio. Eventualmente, é necessária a adição de um outro componente regulador do valor de pH, a fim de se ajustar o valor de pH em um valor na faixa de 4 até 9. A adição dos componentes na etapa c) pode ocorrer tanto sucessivamente ou simultaneamente, como, também, em mais de um estágio e em
30 qualquer seqüência. De acordo com a quantidade, tipo e seqüência dos componentes adicionados na etapa c), o valor de pH da suspensão pode se elevar no decurso das adições individuais, em curto prazo, para um valor

acima de 9.

O pigmento de TiO_2 com superfície tratada é separado da suspensão por métodos conhecidos pelos versados na técnica e a torta de filtração resultante é lavada, a fim de se remover os sais solúveis. À pasta de filtração lavada pode ser misturado, para o aperfeiçoamento da firmeza à luz do pigmento no laminado, antes ou durante a secagem subsequente, um composto contendo nitrato, por exemplo, KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, em uma quantidade de 0,05 até 1,0% em peso, calculado como NO_3 . Quando da moagem subsequente, por exemplo, com um moinho à vapor, pode ser adicionado, ao pigmento, um composto orgânico a partir da série daqueles tal como usualmente utilizados na preparação de pigmentos de TiO_2 e que são conhecidos pelos versados na técnica, tais como, por exemplo, poliálcoois (trimetilolpropano). Alternativamente à adição dos compostos contendo nitrato antes ou durante a secagem, a adição de tais substâncias pode ocorrer também durante a moagem.

O pigmento preparado de acordo com esse processo exhibe, em face dos pigmentos de comparação, uma opacidade aperfeiçoada e é o melhor possível adequado para a aplicação em papéis decorativos.

Além disso, o pigmento de dióxido de titânio de acordo com a invenção se destaca pelo fato de que, por meio da quantidade em TiO_2 ou SiO_2 depositados na etapa c) e de Al_2O_3 , na etapa d), a posição do ponto isoelétrico (PIE) pode ser ajustada. O PIE caracteriza o valor de pH da suspensão de pigmento aquosa, no qual a carga superficial do pigmento cai em torno de zero. Por conseguinte, a carga superficial do pigmento de acordo com a invenção pode ser deslocada para positiva ou negativa, em conformidade com a exigência do processo de preparação de papel.

O processo de tratamento de superfície de acordo com a invenção é realizado, usualmente, na operação em batelada. No entanto, também é possível se conduzir o tratamento de maneira contínua, sendo que, por órgãos de mistura adequados, tal como eles são conhecidos por versados na técnica, tem que ser garantida uma intermistura suficiente.

Exemplos

A seguir, a invenção é descrita de maneira exemplificativa, sem que isto deva ser entendido como limitação da invenção.

Exemplo 1:

Uma suspensão de TiO_2 de rutilo moída com areia, a partir do
5 processo de cloreto, com uma concentração em TiO_2 de 350 g/L, foi ajusta-
da, à 60°C, com NaOH, para um valor de pH de 10. Sob agitação, foram a-
crescidos à suspensão 3,5% em peso de Al_2O_3 como aluminato de sódio.
Depois de um tempo de agitação de 10 minutos, foram acrescentados 2,4% em
10 peso de P_2O_5 como solução de hidrogeno-fosfato dissódico. Seguiu-se um
outro tempo de agitação de 10 minutos. A suspensão foi ajustada, na próxi-
ma etapa, por adição de cloreto de óxido de titânio (correspondendo a 3,0%
em peso de TiO_2) e 2,4% em peso de SiO_2 em forma de vidro solúvel de só-
dio, para um valor de pH de 5. A adição do SiO_2 ocorreu, neste caso, em
dois estágios, cada um com 1,2% em peso de SiO_2 , em um valor de pH de
15 10,5 e de 7, em paralelo à adição de cloreto de óxido de titânio. Depois de
tempo de agitação de 10 minutos, foi adicionado sob mistura, a seguir, 1,9%
em peso de Al_2O_3 em forma de uma adição em paralelo de solução de alu-
minato de sódio e HCl, de modo que o valor de pH foi mantido em 5.

A suspensão foi ajustada, depois de um tempo de agitação de
20 30 minutos, com auxílio de uma solução de aluminato de sódio alcalina, para
um valor de pH de cerca de 5,8, filtrada e lavada dos sais hidrossolúveis por
água. A pasta de filtração lavada foi secada no secador em estágios e, a
seguir, moída a vapor.

O pigmento apresentou um valor BET de 32 m^2/g , o ponto isoe-
25 létrico se situou em um valor de pH de 5,2.

No caso da preparação de folhas, foi ajustado o potencial zeta
da suspensão de baixa densidade por adição de agente resistente à umida-
de, em cada caso, para um valor de +16 mV ou -12 mV.

Exemplo 2:

30 Uma suspensão de TiO_2 de rutilo moída com areia, a partir do
processo de cloreto, com uma concentração em TiO_2 de 350 g/L, foi ajusta-
da, a 60°C, com NaOH, para um valor de pH de 10. Sob agitação, foram a-

crescidos à suspensão 3,5% em peso de Al_2O_3 como aluminato de sódio. Depois de um tempo de agitação de 10 minutos, foram acrescidos 2,4% em peso de P_2O_5 como solução de hidrogeno-fosfato dissódico. Seguiu-se um outro tempo de agitação de 10 minutos. A suspensão foi ajustada, na próxima etapa, por adição de cloreto de óxido de titânio (correspondendo a 2,8% em peso de TiO_2), para um valor de pH de 5. A seguir, foram acrescidos 1,2% em peso de SiO_2 em forma de vidro solúvel de sódio. Depois de tempo de agitação de 10 minutos, o valor de pH foi ajustado para 5 com HCl. A seguir, foram adicionados sob mistura 1,9% em peso de Al_2O_3 em forma de uma adição em paralelo de solução de aluminato de sódio e HCl, de modo que o valor de pH foi mantido em 5. A suspensão foi ajustada, depois de um tempo de agitação de 30 minutos, com auxílio de uma solução de aluminato de sódio alcalina, para um valor de pH de cerca de 5,8, filtrada e lavada dos sais hidrossolúveis por água. A pasta de filtração lavada foi secada no secador em estágios e, a seguir, moída a vapor.

O pigmento apresentou um valor BET de $26 \text{ m}^2/\text{g}$, o ponto isoeletrico se situou em um valor de pH de 6,0.

No caso da preparação de folhas, foi ajustado o potencial zeta da suspensão de baixa densidade por adição de agente resistente à umidade, em cada caso, para um valor de +18 mV ou -14 mV.

Exemplo 3:

Tal como no Exemplo 2, contudo, o vidro solúvel de sódio (correspondendo a 2,4% em peso de SiO_2) foi adicionado à solução antes da solução de cloreto de óxido de titânio (correspondendo a 3,0% em peso de TiO_2).

O pigmento apresentou um valor BET de $30 \text{ m}^2/\text{g}$, o ponto isoeletrico se situou em um valor de pH de 5,9.

No caso da preparação de folhas, foi ajustado o potencial zeta da suspensão de baixa densidade por adição de agente resistente à umidade, em cada caso, para um valor de +12 mV ou -16 mV.

Exemplo 4:

Tal como no Exemplo 3, entretanto, foram empregados 1,2% em

peso de SiO_2 e 2,9% em peso de TiO_2 .

O pigmento apresentou um valor BET de $27 \text{ m}^2/\text{g}$, o ponto isoeletrico se situou em um valor de pH de 6,2.

Exemplo 5:

- 5 Tal como no Exemplo 3, entretanto, foram empregados 0,6% em peso de SiO_2 e 2,9% em peso de TiO_2 .

O pigmento apresentou um valor BET de $26 \text{ m}^2/\text{g}$, o ponto isoeletrico se situou em um valor de pH de 6,4.

Exemplo de Comparação 1:

- 10 Uma suspensão de TiO_2 de rutilo moída com areia, a partir do processo de cloreto, com uma concentração em TiO_2 de 350 g/L, foi ajustada, a 60°C , com NaOH, para um valor de pH de 10. Sob agitação, foram acrescentados à suspensão 2,0% em peso de Al_2O_3 como solução de aluminato de sódio. Depois de um tempo de agitação de 10 minutos, foram acrescentados
- 15 sob mistura à solução, a seguir, 2,4% em peso de P_2O_5 como solução de hidrogeno-fosfato dissódico. Seguiu-se um tempo de agitação de 10 minutos. A suspensão foi ajustada, na próxima etapa, por adição de solução de sulfato de alumínio (correspondendo a 2,6% em peso de Al_2O_3), para um valor de pH de 5. A seguir, foram adicionados sob mistura 0,8% em peso de
- 20 Al_2O_3 em forma de uma adição em paralelo de sulfato de alumínio e de aluminato de sódio, de modo que o valor de pH foi mantido em 5.

- A suspensão ácida foi ajustada, depois de um tempo de agitação de 30 minutos, com auxílio de uma solução de aluminato de sódio alcalina, para um valor de pH de cerca de 5,8, filtrada e lavada dos sais hidrossolúveis por água. A pasta de filtração lavada foi secada no secador em estágios
- 25 e, a seguir, moída a vapor.

O pigmento apresentou um valor BET de $12 \text{ m}^2/\text{g}$.

- No caso da preparação de folhas, foi ajustado o potencial zeta da suspensão de baixa densidade por adição de agente resistente à umidade, em cada caso, para um valor de +16 mV. O ajuste para um potencial zeta negativo conduziu a uma resistência à umidade insuficiente do papel.
- 30

Exemplo de Comparação 2:

Uma suspensão de TiO_2 de rutilo moída com areia, a partir do processo de cloreto, com uma concentração em TiO_2 de 350 g/L, foi ajustada, a 60°C, com NaOH, para um valor de pH de 10. Sob agitação, foram acrescentados à suspensão 2,0% em peso de Al_2O_3 como solução de aluminato de sódio. Depois de um tempo de agitação de 10 minutos, foram acrescentados sob mistura à solução, a seguir, 2,4% em peso de P_2O_5 como solução de hidrogeno-fosfato dissódico. Seguiu-se um tempo de agitação de 10 minutos. À suspensão foi adicionado 1,0% em peso de SiO_2 em forma de vidro solúvel de sódio. A suspensão foi ajustada, na próxima etapa, por adição de solução de sulfato de alumínio (correspondendo a 2,7% em peso de Al_2O_3), para um valor de pH de 5. A seguir, foram adicionados sob mistura 0,8% em peso de Al_2O_3 em forma de uma adição em paralelo de sulfato de alumínio e de aluminato de sódio, de modo que o valor de pH foi mantido em 5.

A suspensão ácida foi ajustada, depois de um tempo de agitação de 30 minutos, com auxílio de uma solução de aluminato de sódio alcalina, para um valor de pH de cerca de 5,8, filtrada e lavada dos sais hidrossolúveis por água. A pasta de filtração lavada foi secada em um secador por atomização e, a seguir, moída a vapor.

O pigmento apresentou um valor BET de 12 m^2/g .

20 Métodos de Teste

Para a avaliação das propriedades ópticas dos papéis decorativos e, com isso, da qualidade do pigmento de óxido de titânio, é importante que os papéis decorativos sejam comparados nos mesmos teores em cinzas. Foram preparadas folhas de papel decorativo com um peso de folha de cerca de 80 g/m^2 e um teor em cinzas de cerca de 30 g/m^2 .

A preparação das folhas de papel decorativo ocorreu em paralelo de acordo com dois processos diferentes: no caso do assim chamado “processo de uma etapa”, para a preparação das folhas, dispersou-se em água o pigmento a ser examinado simultaneamente com polpa química e agente resistente à umidade comercialmente usual. A seguir a isso, ocorreu a formação de folha. O modo de procedimento é conhecido pelo versado na técnica. Foi adicionado dosadamente tanto agente resistente à umidade até

que o potencial zeta da suspensão de baixa densidade, medido com um aparelho de medida do potencial zeta do sistema Müttek SZP 06, fosse ajustado na faixa de +10 mV até +20 mV.

5 No caso do assim chamado “processo em separado” (em Alemão: *Split-Verfahren*), primeiramente, são submetidas a impacto, em água, a polpa química e uma quantidade previamente determinada em agente resistente à umidade. O pigmento a ser examinado somente foi acrescido depois de um tempo de retenção e disperso. A seguir a isso, ocorreu a formação de folha. O modo de procedimento é conhecido pelos versados na técnica.

10 A quantidade necessária em agente resistente à umidade foi determinada em um teste apropriado com auxílio do potencial zeta da suspensão de baixa densidade. Para tal, foi submetida a impacto em água uma quantidade previamente determinada de polpa química e pigmento de dióxido de titânio. A seguir, foi adicionado dosadamente tanto agente resistente à
15 umidade até que o potencial zeta da suspensão de baixa densidade fosse ajustado na faixa de +10 mV até +20 mV. A quantidade empregada em agente resistente à umidade se situou, para as duas variantes de processo, na ordem de grandeza usual de 1 até 4% em peso de agente resistente à umidade (substância ativa), em relação à polpa química (secada em forno).

20 O teor em dióxido de titânio (cinzas) de uma folha, assim como a retenção do pigmento foram determinados a seguir.

a) Teor em cinzas

Para a determinação do teor em dióxido de titânio, foi calcinada uma quantidade em peso definida do papel preparado com um calcinador
25 rápido, a 900°C. Pela pesagem do resíduo originou-se a fração ponderal em TiO_2 (cinzas) em % em peso. Para o cálculo do teor em cinzas, serviu de base a seguinte fórmula:

Teor em cinzas $[\text{g/m}^2] = (\text{cinzas} [\% \text{ em peso}] \times \text{peso superficial} [\text{g/m}^2]) / 100 [\%]$.

30 b) Propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos pigmentos foram determinadas em laminados.

Para isso, o papel decorativo foi impregnado com uma resina de impregnação de melamina e comprimido para formar laminados. A folha a ser resinada foi completamente mergulhada na solução de resina de melamina, depois disso, retirada entre duas espátulas, a fim de se garantir um determinado revestimento com resina, e imediatamente depois disto, foi previamente condensada na estante de secagem com ar circulante, a 130°C. O revestimento com resina importou em 120 até 140% do peso da folha. As folhas condensadas foram colocadas em conjunto com papéis de núcleo impregnados com resina fenólica e papel de forro (em Inglês: *underlay*) branco / preto.

Para a avaliação dos pigmentos de teste, a construção de laminado consiste em 11 camadas: papel decorativo, forro branco/preto, papel de núcleo, papel de núcleo, papel de núcleo, forro branco, papel de núcleo, papel de núcleo, papel de núcleo, forro branco/preto, papel decorativo.

A compressão dos pacotes ocorre com auxílio de uma prensa de laminados Wickert Tipo 2742, em uma temperatura de 140°C e em uma pressão de 900 N/cm², durante um tempo de compressão de 300 segundos.

A medição das propriedades ópticas dos laminados ocorreu com um espectrofotômetro comercialmente usual.

Para a avaliação das propriedades ópticas de materiais comprimidos em camadas, foram determinados os valores do papel decorativo CIELAB L*, -a*, -b*) de acordo com DIN 6174 com auxílio do aparelho de medida de cor ELREPHO® 3000, sobre forro preto e branco. A opacidade é uma medida para a permeabilidade à luz ou para a transmissão do papel.

Como medida para a opacidade dos laminados, foram escolhidas as seguintes grandezas: CIELAB L*_{preto}, a clareza dos laminados medida sobre papel de forro preto, e o valor de opacidade $L [\%] = (Y_{\text{preto}}/Y_{\text{branco}}) \times 100$, determinado a partir do valor Y do papel decorativo, medido sobre papel de forro preto (Y_{preto}) e o valor Y medido sobre papel de forro branco (Y_{branco}).

c) Superfície específica de acordo com BET (Brunauer-Emmett-Teller)

A superfície BET foi medida com um Tristar 3000 da firma Micromeritics de acordo com o princípio estatisticamente volumétrico.

d) Ponto isoelétrico

O método de medição se baseia na determinação da mobilidade eletroforética das partículas de pigmento em uma solução de eletrólito, sob imposição de um campo elétrico. O pigmento a ser examinado foi dispersado em uma solução de KCl aquosa 0,01 M. Depois disso, foi determinado o de-
 5 curso do potencial zeta da amostra em função do valor de pH, com um Zeta-sizer 3000 HSA da forma Malvern. O ponto isoelétrico caracteriza o valor de pH, no qual o potencial zeta imposta em zero.

Resultados do teste

10

Pigmento	BET	Opacidade (+)		Opacidade (-)	
		L* _{preto}	L [%]	L* _{preto}	L [%]
Exemplo 1	32	90,7	91,9	90,8	92,2
Exemplo 2	26	90,4	91,5	90,8	92,3
Exemplo 3	30	90,5	91,6	90,9	92,2
Exemplo de comparação	12	90,2	91,0	---	---
Exemplo de comparação 2	12	90,2	91,0	n.m.	n.n.

(+) Potencial zeta da suspensão de baixa densidade ajustado de maneira positiva

(-) Potencial zeta da suspensão de baixa densidade ajustado de maneira negativa

15

-- nenhuma resistência à umidade suficiente do papel alcançável
 n.m. não medido

Os pigmentos dos Exemplos 1, 2 e 3 de acordo com a invenção exibem uma opacidade aperfeiçoada e valores BET mais elevados em face dos pigmentos dos Exemplos de Comparação 1 e 2.

20

Os pigmentos dos exemplos 1 e 2 ou 3, 4 e 5 mostram, além disso, que, com teores em SiO₂ crescente no revestimento do ponto isoelétrico (PIE) são deslocados para valores de pH mais baixos. Ao contrário do pigmento do Exemplo de Comparação 1, pode ser ajustado, com os pigmen-

tos dos Exemplos, com adição de quantidades usuais de agente resistente à umidade, um potencial zeta tanto positivo quanto negativo.

REIVINDICAÇÕES

1. Pigmento de dióxido de titânio contendo partículas de dióxido de titânio de rutilo revestidas, sendo que o revestimento contém fosfato de alumínio, óxido de alumínio, óxido de titânio e óxido de silício e a superfície específica, de acordo com BET, importa em pelo menos 15 m²/g.
2. Pigmento de dióxido de titânio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o teor em alumínio do revestimento importa em 1,0 até 9,0% em peso, de preferência, em 2,0 até 8,0% em peso, e, especialmente, em 3,0 até 6,5% em peso, calculado como Al₂O₃.
3. Pigmento de dióxido de titânio, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o teor em fósforo do revestimento importa em 1,0 até 5,0% em peso, de preferência, em 1,5 até 4,0% em peso, calculado como P₂O₅.
4. Pigmento de dióxido de titânio, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 até 3, caracterizado pelo fato de que o teor em silício do revestimento importa em 0,1 até 5,0% em peso, de preferência, em 1,0 até 3,0% em peso, calculado como SiO₂.
5. Pigmento de dióxido de titânio, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 até 4, caracterizado pelo fato de que o teor em titânio do revestimento importa em 0,1 até 6,0% em peso, calculado como TiO₂.
6. Pigmento de dióxido de titânio, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 até 5, caracterizado pelo fato de que a superfície específica, de acordo com BET, importa em 20 até 60 m²/g, de preferência, em 20 até 35 m²/g.
7. Processo para a preparação de um pigmento de dióxido de titânio revestido contendo as etapas:
 - a) colocação à disposição de uma suspensão aquosa de partículas de dióxido de titânio não-revestidas,
 - b) adição de um componente de alumínio e de um componente de fósforo,
 - c) adição de um componente de silício alcalino e de pelo menos um componente regulador do valor de pH, sendo que um dos componentes

reguladores do valor de pH é um componente de titânio que reage de maneira ácida e sendo que o valor de pH da suspensão é ajustado para um valor na faixa de 4 até 9.

5 8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelas etapas:

a) colocação à disposição de uma suspensão aquosa de partículas de dióxido de titânio não-revestidas, sendo que o valor de pH importa em pelo menos 10,

10 b) adição de um componente de alumínio e de um componente de fósforo, sendo que o valor de pH da suspensão é mantido em pelo menos 10,

c) adição de pelo menos um componente de silício alcalino e de pelo menos um componente regulador do valor de pH, sendo que um dos componente reguladores do valor de pH é um componente de titânio que reage de maneira ácida, e sendo que o valor de pH da suspensão é ajustado em um valor na faixa de 4 até 9.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que, depois da etapa c), em uma etapa d), é aplicada uma camada de óxido de alumínio, mantendo-se o valor de pH da suspensão na faixa de 4 até 9, por adição de um componente de alumínio alcalino e de um componente de alumínio ácido ou de um ácido.

10. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 7 até 9, caracterizado pelo fato de que, a seguir, em uma etapa e), o valor de pH final da suspensão é ajustado para cerca de 6 até 7, com auxílio de solução alcalina / ácido ou com uma solução de sal alcalina / ácida.

11. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 7 até 10, caracterizado pelo fato de que a soma dos componentes de alumínio, adicionados nas etapas b) até e), importa em 1,0 até 9,0% em peso, de preferência, em 2,0 até 8,0% em peso, e, especialmente, em 3,0 até 6,5% em peso, calculada como Al_2O_3 .

12. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 7 até 11, caracterizado pelo fato de que a soma dos componentes de fósforo,

adicionados nas etapas b) até e), importa em 1,0 até 5,0% em peso, de preferência, em 1,5 até 4,0% em peso, calculada como P_2O_5 .

5 13. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 7 até 12, caracterizado pelo fato de que a quantidade do componente de silício, adicionado na etapa c), importa em 0,1 até 5,0% em peso, de preferência, em 1,0 até 3,0% em peso, calculada como SiO_2 .

10 14. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 7 até 13, caracterizado pelo fato de que a quantidade do componente de titânio, adicionado na etapa c), importa em 0,1 até 6,0% em peso, calculada como TiO_2 .

15 15. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 7 até 14, caracterizado pelo fato de que o pigmento é tratado com nitrato, de modo que o pigmento pronto contenha 0,05 até 1,0% em peso de NO_3 .

16 16. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 7 até 15, caracterizado pelo fato de que, durante a moagem final, é aplicado um composto orgânico.

17. Pigmento de dióxido de titânio preparado em conformidade com um processo como definido em uma ou mais das reivindicações 7 até 16.

20 18. Aplicação do pigmento de dióxido de titânio, como definido na reivindicação 1 ou 17, na preparação de papel decorativo.

19. Papel decorativo contendo um pigmento de dióxido de titânio como definido na reivindicação 1 ou 17.

25 20. Aplicação de papel decorativo, que contém um pigmento de dióxido de titânio como definido na reivindicação 1 ou 17, para a preparação de materiais de revestimento decorativos.

21. Material de revestimento decorativo como definido na reivindicação 19.

30 22. Laminado contendo papel decorativo como definido na reivindicação 19.

RESUMO

Patente de Invenção: "**PIGMENTO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM ELEVADA OPACIDADE E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO**".

A presente invenção refere-se a um pigmento de dióxido de titânio de rutilo para a aplicação em papéis de decoração com elevada opacidade dos papéis, em face do estado da técnica, assim como a um processo para a preparação. O pigmento apresenta um revestimento de superfície, que contém fosfato de alumínio, óxido de alumínio, óxido de silício e óxido de titânio, contudo, não contém quaisquer quantidades significativas de um composto de zircônio. O óxido de silício está presente em deposição frouxa, a superfície específica, de acordo com BET, importa em pelo menos 15 m²/g.

O processo de preparação é caracterizado pelo fato de que, primeiramente, é adicionado um componente de alumínio e um componente de fósforo a uma suspensão de TiO₂. A seguir, ocorre a adição de um componente de silício alcalino e de um componente de titânio que reage de maneira ácida e, de maneira ótima, de um outro componente regulador do valor de pH, sendo que o valor de pH é ajustado para um valor na faixa de 4 até 9.