



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

(21) PI 0720198-2 A2



* B R P I 0 7 2 0 1 9 8 A 2 *

(22) Data de Depósito: 11/12/2007

(43) Data da Publicação: 31/12/2013

(RPI 2243)

(51) *Int.Cl.:*

C08F 2/22

D21H 19/56

(54) Título: DISPERSÃO AQUOSA DE POLÍMERO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES AQUOSAS DE POLÍMERO, USO DE DISPERSÃO AQUOSA DE POLÍMERO, TIRA DE PAPEL PARA REVESTIMENTO, E, PAPEL OU PAPELÃO.

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 15/12/2006 EP 06126273.9

(73) Titular(es): Basf Se

(72) Inventor(es): BERND BRUCHMANN, HERMANN SEYFFER, Marc Schröder, Peter Schlichting

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007063679 de 11/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/071687 de 19/06/2008

“DISPERSÃO AQUOSA DE POLÍMERO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES AQUOSAS DE POLÍMERO, USO DA DISPERSÃO AQUOSA DE POLÍMERO, TIRA DE PAPEL PARA REVESTIMENTO, E, PAPEL OU PAPELÃO”

5 Descrição

A invenção refere-se a dispersões aquosas de polímero que podem ser obtidas por polimerização em emulsão de monômeros na presença de partículas de polímero orgânico (resumindo, partículas orgânicas) que são dispersáveis na fase aquosa sem auxiliares tensoativos.

10 A invenção também se refere ao uso desta dispersão aquosa de polímero como um aglutinante em tiras de papel para revestimentos.

Para muitos usos, em particular em tiras de papel para revestimentos, são desejadas dispersões de polímero que tenham um teor de sólidos tão alto quanto possível em combinação com uma viscosidade tão
15 baixa quanto possível.

As tiras de papel para revestimentos geralmente também contêm pigmentos e outros auxiliares além de aglutinante e água.

Para o processamento simples e livre de problemas da tira de papel para revestimentos, é desejável que a tira de papel para revestimentos
20 tenha uma baixa viscosidade global. Uma baixa viscosidade também um alto teor de sólidos. Como menos água precisa ser removida durante a secagem, os custos de energia também podem ser reduzidos.

Além disso, as características de desempenho do papel revestido, por exemplo, resistência a cargas mecânicas, em particular
25 resistência a arrancamento, aparência óptica, por exemplo, aspecto liso e brilho e capacidade de receber impressão deviam ser tão bons quanto possível.

A WO 02/48459 divulga tiras de papel para revestimentos cuja viscosidade é reduzida pela adição de poliéster amidas altamente reticuladas.

A WO 2005/003186 descreve um processo no qual os monômeros são polimerizados na presença de polímeros dendríticos. Os teores de sólidos estão abaixo de 50 % em peso.

5 As dispersões de polímero que têm um teor de sólidos tão alto quanto possível e uma baixa viscosidade e as tiras de papel para revestimentos que tenham uma baixa viscosidade e boas características de desempenho, foram os objetivos da presente invenção.

Consequentemente, foram verificadas as dispersões de polímero definidas acima. As tiras de papel para revestimentos que
10 compreendem estas dispersões de polímero também foram verificadas.

As dispersões aquosas de polímero de acordo com a invenção podem ser obtidas por polimerização em emulsão de monômeros na presença de partículas de polímero orgânico (resumindo, partículas (in) orgânicas) que são dispersáveis na fase aquosa sem auxiliares tensoativos. O polímero
15 formado partindo dos monômeros é, portanto, um polímero em emulsão.

Em relação à composição do polímero em emulsão

O polímero em emulsão de preferência compreende pelo menos 40 % em peso, de preferência pelo menos 60 % em peso, particularmente de preferência pelo menos 80 % em peso, dos chamados
20 monômeros principais.

Os monômeros principais são selecionados entre (met) acrilatos de C₁-C₂₀-alquila, vinil ésteres de ácidos carboxílicos que compreendem até 20 átomos de carbono, vinil aromáticos que tenham até 20 átomos de carbono, nitrilas etilenicamente insaturadas, halogenetos de vinila,
25 vinil éteres de álcoois que compreendem 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarbonetos alifáticos que tenham 2 a 8 átomos de carbono e uma ou duas duplas ligações ou misturas destes monômeros.

Por exemplo, podem ser mencionados os (met) acrilatos de alquila que tenham um radical C₁-C₁₀-alquila, tais como metacrilato de metila,

acrilato de metila, acrilato de n-butila, acrilato de etila e acrilato de 2- etilhexila.

As misturas dos (met) acrilatos de alquila também são particularmente adequadas.

5 Os vinil ésteres de ácidos carboxílicos que tenham de 1 a 20 átomos de carbono são, por exemplo, laurato de vinila, estearato de vinila, propionato de vinila, versatato de vinila e acetato de vinila.

Os compostos vinilaromáticos adequados são viniltolueno, α - e p-metilestireno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno e, de
10 preferência, estireno. Exemplos de nitrilas são acrilonitrila e metacrilonitrila.

Os halogenetos de vinila são compostos de cloro, de flúor ou de bromo etilenicamente insaturados, de preferência, cloreto de vinila e cloreto de vinilideno.

Por exemplo, o vinil metil éter ou o vinil isobutil éter podem
15 ser mencionados como vinil éteres. Um vinil éter de álcoois que compreenda 1 a 4 átomos de carbono é preferido.

Etileno, propileno, butadieno, isopreno e cloropreno podem ser mencionados como os hidrocarbonetos que tenham 2 a 8 átomos de carbono e uma ou duas duplas ligações olefínicas.

20 Os monômeros principais preferidos são os (met) acrilatos de C_1 - C_{10} -alquila e as misturas de (met) acrilatos de alquila com vinil aromáticos, em particular estireno (também denominados globalmente aglutinante de poliacrilato) ou hidrocarbonetos que tenham duas duplas ligações, em particular, butadieno ou misturas de tais hidrocarbonetos com
25 vinil aromáticos, em particular estireno (também denominados globalmente aglutinante de polibutadieno).

No caso de aglutinantes de polibutadieno, a proporção em peso de butadieno para vinil aromáticos (em particular, o estireno) pode ser, por exemplo, de desde 10:90 até 90:10, de preferência de desde 20:80 até 80:20,

O polímero em emulsão, portanto, de preferência, compreende pelo menos 60 % em peso de butadieno ou misturas de butadieno e estireno ou pelo menos 60 % em peso de (met) acrilatos de C_1 a C_{20} alquila ou misturas de (met) acrilatos de C_1 a C_{20} alquila e estireno.

5 Os aglutinantes de polibutadieno são particularmente preferidos. Particularmente de preferência, o polímero em emulsão, portanto, compreende pelo menos 40 % em peso, de preferência pelo menos 60 % em peso, particularmente de preferência pelo menos 80 % em peso, em particular pelo menos 90 % em peso, de hidrocarbonetos que tenham duas duplas
10 ligações, em particular butadieno ou misturas de tais hidrocarbonetos com vinil aromáticos, em particular, estireno.

Além dos monômeros principais, o polímero em emulsão pode compreender outros monômeros, por exemplo, monômeros que tenham grupos carboxila, sulfo ou ácido fosfônico. Os grupos carboxila são
15 preferidos. Por exemplo, podem ser mencionados ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maleico ou ácido fumárico e ácido aconítico. Em uma modalidade preferida, os polímeros em emulsão têm um teor de ácidos etilenicamente insaturado, em particular, de desde 0,05 % em peso até 5 % em peso.

20 Outros monômeros são, por exemplo, também monômeros que compreendem grupos hidroxila, em particular, hidróxi (met) acrilatos de C_1 - C_{10} -alquila ou amidas, tal como (met) acrilamida.

Em relação às partículas orgânicas

As partículas inorgânicas ou orgânicas de polímero orgânico
25 (em resumo, partículas orgânicas) são aquelas que são dispersáveis na fase aquosa sem auxiliares tensoativos. Consequentemente, de preferência não são usados auxiliares tensoativos para dispersas as partículas em água, porém o uso concomitante de tais auxiliares é, em princípio, possível.

Elas são, em particular, partículas orgânicas que são

dispersáveis em água devido ao seu teor de grupos hidrofílicos.

Os polímeros orgânicos reticulados ou ramificados, sintéticos e particularmente de preferência os polímeros dendríticos podem ser mencionados como partículas de polímero orgânico.

5 No contexto da presente invenção, a distribuição estável de polímeros dendríticos em água é designada em princípio como uma dispersão de partículas de polímero. Esta definição é justificada em particular pela estrutura da partícula, até mesmo se as respectivas partículas polímero devam consistir apenas de uma única macromolécula.

10 Os polímeros orgânicos reticulados ou ramificados, sintéticos e/ou os polímeros dendríticos de preferência têm uma estrutura que é esférica tanto quanto possível e que é provocada pela reticulação, uma estrutura dendrítica ou ambas; um outro aspecto substancial é o teor de grupos hidrofílicos, de preferência uréia, uretano, éster, éter, amido, carbonato ou
15 ácido, em particular grupos carboxila, grupos amino ou grupos hidroxila, que resultem em dispersabilidade estável em água; éter, carbonato, ácido, em particular grupos carboxila e grupos hidroxila são preferidos; grupos éter, grupos carbonato e grupos hidroxila são particularmente preferidos.

Os polímeros orgânicos estão presentes na forma de partícula;
20 além disso, eles são reticulados e/ou têm uma estrutura dendrítica. A reticulação é conseguida pelo uso concomitante de compostos pelo menos trivalentes, compostos que tenham pelo menos três grupos funcionais, pelo menos três grupos reativos com estes grupos funcionais ou pelo menos três grupos que são selecionados entre grupos funcionais e grupos reativos sendo
25 adequados. O uso de compostos pelo menos trivalentes para a síntese de policondensados ou de poliadutos também pode levar a polímeros dendríticos.

No contexto da presente invenção, o termo “polímeros dendríticos” compreende muito geralmente os polímeros que são distinguidos por uma estrutura ramificada e uma alta funcionalidade.

“Dendrímeros” e também “polímeros hiperramificados” podem ser mencionados como representantes essenciais dos polímeros dendríticos.

5 “Dendrímeros” (polímeros em cascata, arboróis, polímeros isotropicamente ramificados, polímeros isorramificados, polímeros estelares) são macromoléculas que são uniformes no nível molecular e têm uma estrutura altamente simétrica. Os dendrímeros são derivados estruturalmente dos polímeros em estrela, as cadeias individuais, por sua vez, cada uma sendo ramificada de uma maneira como estrela. Elas formam desde pequenas
10 moléculas por uma sequência de reação constantemente de repetição, resultando em uma ou mais ramificações, sobre cujas extremidades há, em cada caso, grupos funcionais que, por sua vez, são pontos de partida para ramificação adicional. Desse modo, o número de grupos funcionais terminais se multiplica com cada etapa da reação, uma pré-estrutura esférica que se
15 forma no final. Um aspecto característico dos dendrímeros é o número de etapas da reação (geração) realizado para a sua síntese. Devido à sua estrutura uniforme, os dendrímeros têm como regra uma massa molar definida.

“Polímeros hiperramificados” por outro lado são não uniformes tanto no nível molecular como estruturalmente e têm cadeias
20 laterais e ramificações laterais de comprimento diferente e ramificação e uma distribuição de massa molar.

Os chamados monômeros AB_x são particularmente adequados para a síntese dos polímeros hiperramificados. Os ditos monômeros têm dois grupos funcionais diferentes A e B que podem reagir entre si com formação
25 de uma ligação. O grupo funcional A está presente somente uma vez por molécula e o grupo funcional B duas vezes ou mais. Como um resultado da reação dos ditos monômeros AB_x entre si, formam-se os polímeros não reticulados que tenham pontos de ramificação dispostos regularmente. Os polímeros apresentam grupos virtualmente exclusivamente B nas

extremidades das cadeias. Outros detalhes podem ser encontrados, por exemplo, em *Journal of Molecular Science*, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C37(3), 555–579 (1997). Para uma definição geral de polímeros hiperramificados, também é feita referência a P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 2718 e H. Frey e outros, *Chem. Eur. J.* 2000, 6, N°. 14, 2499.

São usados de preferência polímeros hiperramificados, isto é, polímeros que não sejam uniformes no nível molecular e estruturalmente. Como regra, estes podem ser preparados mais facilmente e, portanto, mais economicamente do que os dendrímeros.

No contexto da invenção, os polímeros em estrela também estão incluídos entre os polímeros dendríticos.

Os polímeros em estrela são polímeros em que três ou mais cadeias provêm de um centro. O centro pode ser um único átomo ou um grupo de átomos.

Os polímeros dendríticos usados de acordo com a invenção de preferência têm um grau de ramificação (DB), correspondente à soma do número médio de ligações dendríticas e das unidades terminais dividida pela soma do número médio de ligações totais (ligações dendríticas, lineares e terminais) multiplicado por 100 ou de desde 10 a 100 %, de preferência de 10 a 90 % e em particular de 10 a 80 %. Para a definição de “grau de ramificação”, é feita referência a H. Frey e outros, *Acta Polim.* 1997, 48, 30.

Os polímeros adequados são aqueles que são formados por policondensação ou poliadição (policondensados ou poliadutos) ou que possam ser obtidos por polimerização de compostos etilenicamente insaturados. Os policondensados ou poliadutos são preferidos. Entende-se por policondensação a reação química repetida de compostos funcionais com compostos reativos adequados com eliminação dos compostos de baixo peso molecular, tais como água, álcool (em particular, álcool metílico ou etílico), HCl etc. Entende-se por poliadição a reação química repetida de compostos

funcionais sem compostos reativos adequados com eliminação dos compostos.

Os poliadutos adequados são, em particular, poliuretanais, poliuréiauretanais ou poliuréia, como podem ser obtidos por reação de isocianatos polifuncionais com compostos hidróxi e/ou com compostos amino polifuncionais. Também podem ser mencionados, para fins de exemplo, poliéter polióis, que podem ser obtidos em particular por uma reação de poliadição com abertura de anel, por exemplo, de glicidol ou de hidroximetiloxetanais com álcoois polifuncionais.

Além disso, polímeros baseados em éteres, aminas, ésteres, carbonatos e amidas e formas mistas dos mesmos, tais como, por exemplo, éster amidas, éter aminas, amidoaminas, éster carbonatos etc., são além disso adequados. Em particular, poliéteres, poliésteres, poliéster amidas, policarbonatos ou poliéster carbonatos podem ser usados como polímeros.

Os polímeros hiperramificados preferidos são aqueles baseados em éteres, aminas, ésteres, carbonatos, amidas, uretanais e uréias e formas mistas dos mesmos, tais como, por exemplo, éster amidas, amidoaminas, éster carbonatos, uréia uretanais etc. Em particular, podem ser usados poliéteres, poliésteres, poliéster amidas, policarbonatos ou poliéster carbonatos como polímeros hiperramificados. Tais polímeros e processos para a sua preparação estão descritos na EP 1 141 083, na DE 102 11 664, na WO 00/56802, na WO 03/062306, na WO 96/19537, na WO 03/54204, na WO 03/93343, na WO 05/037893, na WO 04/020503, na DE 10 2004 026 904, na WO 99/16810, na WO 05/026234 e na DE 10 2005 009 166.

No contexto da presente invenção, policarbonatos, em particular os policarbonatos dendríticos, são particularmente preferidos. Os policarbonatos são polímeros que têm grupos carbonato de repetição; os policarbonatos podem ser obtidos por reações de policondensação de compostos contendo carbonato com hidróxi poliídricos. Os compostos

contendo carbonato adequados são, por exemplo, fosgênio ou, de preferência, ésteres de ácido carbônico, tais como carbonato de dimetila ou de dietila.

Os compostos hidróxi poliídricos preferidos são compostos hidróxi alifáticos que tenham dois ou três grupos hidroxila, de preferência três grupos hidroxila; compostos alcoxilados, de preferência etoxilados, que também compreendam de 2 a 20 grupos alcóxi, de preferência grupos etóxi, além dos grupos são particularmente preferidos. Por exemplo, pode ser mencionado trimetilolpropano ou trimetilolpropano etoxilado que tenha, por exemplo, de 2 a 20, em particular de 3 a 10, grupos alcóxi ou etóxi por grupo hidroxila do trimetilolpropano.

As partículas orgânicas de preferência têm um diâmetro de partícula médio em peso menor do que 150 nm, particularmente de preferência menor do que 100 nm e muito particularmente de preferência menor do que 80 nm; o diâmetro de partícula médio em peso é de preferência maior do que 0,5 nm, em particular maior do que 1 nm, particularmente de preferência maior do que 1,5 nm e em particular maior do que 2 nm.

O teor das partículas orgânicas na dispersão aquosa de polímero é de preferência de desde 0,1 até 30 partes em peso.

O teor é particularmente de preferência de pelo menos 0,5 parte em peso e muito particularmente de preferência pelo menos 1 parte em peso das partículas orgânicas por 100 partes em peso de polímero em emulsão.

O teor é particularmente de preferência não mais do que 20 partes em peso e muito particularmente de preferência não mais do que 15 ou 10 partes em peso das partículas orgânicas por 100 partes em peso de polímero em emulsão.

Em relação ao processo de preparação

A preparação da dispersão aquosa de polímero de acordo com a invenção é efetuada por polimerização em emulsão.

Na polimerização em emulsão, são usados emulsificantes iônicos e/ou não iônicos e/ou colóides protetores ou estabilizadores como compostos tensoativos.

5 A substância tensoativa é habitualmente usada em quantidades de desde 0,1 até 10 % em peso, baseado nos monômeros a serem polimerizados.

Os iniciadores solúveis em água para a polimerização em emulsão são, por exemplo, sais de amônio e de metal alcalino de ácido peroxodissulfúrico, por exemplo, peroxodissulfato de sódio, peróxido de 10 hidrogênio ou peróxidos orgânicos, por exemplo, hidroperóxido de terc-butila.

Também são adequados os chamados sistemas iniciadores de redução-oxidação (redox).

15 A quantidade de iniciadores é, em geral, de desde 0,1 até 10 % em peso, de preferência de desde 0,5 até 5 % em peso, baseado nos monômeros a serem polimerizados. Também é possível usar um grande número de iniciadores diferentes na polimerização em emulsão.

Podem ser usados reguladores na polimerização, por exemplo, em quantidades de desde 0 a 3 partes em peso, baseado em 100 partes em 20 peso dos monômeros a serem polimerizados, por meio dos quais é reduzida a massa molar. Por exemplo, os compostos que têm um grupo tiol, tal como terc-butil mercaptano, éster etil acrílico do ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetóxissilano ou terc-dodecil mercaptano ou reguladores sem um grupo tiol, em particular, por exemplo, terpinóis, são adequados.

25 A polimerização em emulsão é efetuada como regra a desde 30 até 130° C, de preferência desde 50 até 100° C. O meio de polimerização pode consistir apenas de água ou de misturas de água e líquidos miscíveis com a mesma, tal como metanol. De preferência é usada somente água. A polimerização em emulsão pode ser realizada tanto como um processo em

batelada como na forma de um processo de alimentação, que inclui procedimento em etapas ou em gradiente. O processo de alimentação em que é empregada inicialmente uma parte da batelada de polimerização, aquecida até a temperatura de polimerização e pré-polimerizada e então o restante da batelada de polimerização é alimentado continuamente à zona de polimerização, em etapas ou com superposição de um gradiente de concentração enquanto se mantém a polimerização, habitualmente um grande número de alimentações separadas espacialmente, uma ou mais das quais compreendem os monômeros em forma pura ou emulsificada, é preferida. Na polimerização, uma semente de polímero também pode ser empregada inicialmente, por exemplo, para melhor ajuste do tamanho da partícula.

A maneira em que o iniciador é adicionado ao reator para polimerização durante a polimerização em emulsão aquosa com radical livre é conhecida da pessoa perita na técnica. Ela pode ser completamente inicialmente empregada no reator de polimerização ou usada continuamente ou em etapas à velocidade do seu consumo durante a polimerização em emulsão aquosa com radical livre. Especificamente, isto depende da natureza química do sistema iniciador assim como da temperatura de polimerização. De preferência, uma parte é inicialmente empregada e o restante é alimentado à zona de polimerização à velocidade de consumo.

Os componentes individuais (por exemplo, monômeros e iniciadores) podem ser adicionados ao reator no processo de alimentação acima, na lateral ou por baixo através do fundo do reator.

Para remover os monômeros residuais, é adicionado o iniciador, usualmente também depois de terminada a polimerização em emulsão real, isto é, depois de pelo menos 95 % da conversão do monômero.

De acordo com a invenção, a dispersão aquosa de polímero pode ser obtida por polimerização em emulsão de monômeros na presença de partículas de polímero orgânico (resumindo, partículas orgânicas) que são

dispersáveis na fase aquosa sem auxiliares tensoativos. De preferência, as partículas orgânicas são dispersas na fase aquosa sem auxiliares tensoativos.

Consequentemente, a polimerização em emulsão dos monômeros é de preferência realizada na presença de partículas orgânicas. As partículas orgânicas podem ser inicialmente empregadas na batelada de polimerização antes do início da polimerização em emulsão ou podem ser adicionadas durante a polimerização em emulsão. A adição das partículas orgânicas pode ser efetuada continuamente durante todo o período de duração da polimerização ou durante um intervalo de tempo limitado. As partículas orgânicas também podem ser adicionadas em uma ou mais bateladas durante a polimerização em emulsão.

De preferência, a fase aquosa na qual é realizada a polimerização em emulsão compreende mais do que 50 % em peso das partículas orgânicas, particularmente de preferência mais do que 70 % em peso, muito particularmente de preferência mais do que 80 % em peso e em particular mais do que 90 % em peso das partículas orgânicas antes de 90 % em peso de todos os monômeros que formam o polímero em emulsão terem sido polimerizados.

As partículas orgânicas são particularmente de preferência adicionadas somente depois do início da polimerização; em geral, desde 80 até 100 % em peso das partículas orgânicas são adicionados depois de pelo menos 50 % em peso dos monômeros que formam o polímero em emulsão já terem sido polimerizados.

O alto teor de sólidos é possível pelo processo de acordo com a invenção.

O teor do polímero em emulsão e das partículas orgânicas na dispersão aquosa de polímero (teor de sólidos) é no total de pelo menos 50 % em peso, em particular de pelo menos 55 % em peso, de preferência de pelo menos 58 % em peso, particularmente de preferência de pelo menos 60 % em

peso ou de pelo menos 65 % em peso, baseado na dispersão aquosa de polímero. Os materiais de partida (monômeros e partículas de polímero orgânico) podem ser polimerizados na alta concentração desejada, sendo conseguidos diretamente os teores de sólidos acima da dispersão de polímero.

5 **Em relação à tira de papel para revestimentos**

A dispersão aquosa de polímero é adequada como um aglutinante, em particular como um aglutinante em tiras de papel para revestimentos.

10 As tiras de papel para revestimentos compreendem, como constituintes, em particular

a) aglutinante

b) se apropriado, um espessante

c) se apropriado, um corante fluorescente ou fosforescente, em particular como um agente de brilho óptico

15 d) pigmentos

e) outros auxiliares, por exemplo, agentes de nivelamento ou outros corantes.

A dispersão aquosa de polímero acima que compreende o polímero em emulsão e as partículas orgânicas é usada como o aglutinante.

20 Outros aglutinantes, por exemplo que incluam polímeros naturais, tal como amido, podem ser usados concomitantemente. A proporção da dispersão aquosa de polímero acima (calculada como sólido, isto é, polímero em emulsão e partículas orgânicas, sem água) é de preferência de pelo menos 50 % em peso, particularmente de preferência de pelo menos 70 % em peso ou
25 de 100 % em peso, baseado na quantidade total de aglutinante.

As tiras de papel para revestimentos compreendem o aglutinante de preferência em quantidades de desde 1 até 50 partes em peso, particularmente de preferência de desde 5 até 20 partes em peso, de aglutinante baseado em 100 partes em peso de pigmento.

Os espessantes b) adequados são polímeros sintéticos, em particular, celuloses, de preferência, carboximetilcelulose.

Neste caso, entende-se que o termo pigmento d) signifique sólidos inorgânicos. Estes sólidos como pigmentos são responsáveis pela cor da tira de papel para revestimentos (em particular, branca) e/ou têm somente a função de uma carga inerte. Em geral, os pigmentos são pigmentos brancos, por exemplo, sulfato de bário, carbonato de cálcio, sulfoaluminato de cálcio, caulim, talco, dióxido de titânio, óxido de zinco, giz ou argila para revestimento ou silicatos.

A tira de papel para revestimentos pode ser preparada por métodos costumeiros.

As tiras de papel para revestimentos de acordo com a invenção têm uma baixa viscosidade e são adequadas para o revestimento, por exemplo, de papel base ou de papelão. A aplicação de revestimento e secagem subsequente podem ser efetuadas por métodos costumeiros. Os papéis e o papelão têm boas características de desempenho; em particular, eles também podem ser facilmente impressos com os processos de impressão conhecidos, tais como impressão na superfície (flexográfica), impressão tipográfica, impressão como gravura ou impressão em offset. Particularmente no processo offset, eles resulta em alta resistência ao arrancamento e aceitação de tinta e de água rápida e boa. Os papéis revestidos com as tiras de papel para revestimentos são muito adequados para uso em todos os processos de impressão, em particular no processo offset.

Exemplos

Geral

A viscosidade Brookfield foi medida a 100 rpm e é apresentada em mPa.s.

Exemplo 1: Preparação de um policarbonato dendrítico

335 g de trimetilolpropano, que foi enxertado aleatoriamente

com 12 unidades de óxido de etileno, 59,1 g de carbonato de dietila e 0,5 g de hidróxido de potássio foram colocados inicialmente em um frasco com três gargalos, equipado com um agitador, um condensador de refluxo e termômetro interno e a mistura foi aquecida até 140° C e agitada a esta temperatura durante 3,5 horas. A temperatura da mistura da reação diminuía com o passar do tempo, devido ao início de resfriamento por evaporação do etanol liberado. O condensador de refluxo foi então substituído por um condensador descendente, o álcool foi eliminado por destilação e a temperatura da mistura da reação foi aumentada lentamente até 160° C. A quantidade total de álcool destilada era de aproximadamente 40 g. Foi então adicionado um equivalente de ácido fosfórico de ácido fosfórico aquoso de concentração de 85 %, baseado em KOH, a pressão foi reduzida até 40 mbar e a mistura da reação foi liberada de frações voláteis a 140° C durante 10 minutos durante passagem de nitrogênio.

O produto da reação foi resfriado até a temperatura ambiente e então analisado por cromatografia de permeação em gel; a fase móvel era dimetilacetamida e foi usado polimetacrilato de metila (PMMA) como padrão. Foram obtidos o Mn médio em número de 2700 Da e um Mw médio em peso de 5600 Da.

Preparação das dispersões de copolímero concentradas

Dispersão de copolímero D1 (com policarbonato dendrítico)

220 g de água desmineralizada e 70 g de uma semente de poliestireno de concentração a 33 % em peso (tamanho da partícula, 30 nm, com 16 partes em peso de emulsificante Disponil LDPS 20) e em cada caso 4 % em peso das alimentações 1A e 1B foram inicialmente empregadas à temperatura ambiente e sob uma atmosfera de nitrogênio em um reator de 6 litros pressurizado equipado com um agitador MIG e três aparelhagens de medição. Depois disso, o conteúdo do reator foi aquecido até 90° C com agitação (180 rpm), e, ao atingir 85° C, foram adicionados 66 g de uma

solução aquosa a uma concentração de 7 % em peso de uma solução aquosa de persulfato de sódio. Depois de 10 minutos iniciando ao mesmo tempo, a quantidade total de alimentação 1A e alimentação 1B foi medida continuamente durante 240 minutos e a alimentação 2 durante 270 minutos, a vazões constantes. As correntes de alimentação 1A e de alimentação 1B foram homogeneizadas rapidamente antes da entrada no reator durante todo o tempo de medição. 180 minutos depois do início das alimentações, a alimentação 1C foi medida e introduzida continuamente durante 20 minutos a vazões constantes. Depois do final de todas as alimentações, o conteúdo do reator foi deixado continuar a reagir durante mais uma hora a 90° C. Depois disso, o conteúdo do reator foi resfriado até a temperatura ambiente e o recipiente pressurizado foi despressurizado até a pressão atmosférica. O coágulo formado foi separado da dispersão por filtração sobre uma peneira (tamanho da malha = 100 microns).

Depois de medir a viscosidade (ver a seguir), o pH foi ajustado até 6,5 em solução aquosa de amônia a uma concentração de 25 % em peso e o teor de sólidos foi ajustado até 56,5 % com água desmineralizada.

Alimentação 1A

Mistura homogênea de

1105 g	de água desmineralizada
61 g	de solução aquosa de dodecilsulfato de sódio a uma concentração de 15 % em peso
26 g	de Dowfax 2A1 da Dow Chemicals (concentração de 45 % em peso)
92 g	de ácido acrílico

Alimentação 1B

Mistura homogênea de

1426 g	de estireno
28 g	de terc-dodecil mercaptano
782 g	de butadieno

Alimentação 1C

383 g	de uma solução aquosa do policarbonato do exemplo 1 a uma concentração de 60 % em peso
-------	--

Alimentação 2

263 g	de uma solução aquosa de persulfato de sódio a uma concentração de 7 em peso
-------	--

A dispersão aquosa D1 de copolímero obtida tinha um teor de sólidos de 56,5 % em peso, baseado no peso total da dispersão aquosa. A temperatura de transição vítrea foi determinada como sendo 15° C e o tamanho da partícula como 157 nm. As viscosidades antes / depois da neutralização são apresentadas na tabela 1.

Dispersão comparativa CD

220 g de água desmineralizada e 70 g de semente de poliestireno a uma concentração de 33 % em peso (tamanho da partícula, 30 nm, com 16 partes em peso de emulsificante Disponil LDPS 20) e em cada caso 4 % em peso das alimentações 1A e 1B forma empregados inicialmente à temperatura ambiente e sob uma atmosfera de nitrogênio em um reator de 6 litros pressurizado equipado com um agitador MIG e três aparelhagens de medição. Depois disso, o conteúdo do reator foi aquecido até 90° C com agitação (180 rpm), e, ao atingir 85° C, foram adicionados 66 g de uma solução aquosa a uma concentração de 7 % em peso de uma solução aquosa de persulfato de sódio. Depois de 10 minutos iniciando ao mesmo tempo, a quantidade total de alimentação 1A e da alimentação 1B foi medida continuamente durante 240 minutos e a alimentação 2 durante 270 minutos, a vazões constantes. As correntes de alimentação 1A e de alimentação 1B foram homogeneizadas rapidamente antes da entrada no reator durante todo o tempo de medição. Depois disso, o conteúdo do reator foi deixado reagir durante mais uma hora a 90° C. Depois disso, o conteúdo do reator foi resfriado até a temperatura ambiente e o recipiente pressurizado foi despressurizado até a pressão atmosférica. O coágulo formado foi separado da dispersão por filtração sobre uma peneira (tamanho da malha 100 microns).

Depois da medição da viscosidade (ver a seguir), o pH foi ajustado até 6,5 com uma solução aquosa de amônia a uma concentração de 25 % em peso e o teor de sólidos foi ajustado até 56,5 % com água desmineralizada.

Alimentação 1A	
Mistura homogênea de	
1093 g	de água desmineralizada
61 g	de solução aquosa de dodecilsulfato de sódio a uma concentração de 15 % em peso
26 g	de Dowfax 2A1 da Dow Chemicals (concentração de 45 % em peso)
92 g	de ácido acrílico
Alimentação 1B	
Mistura homogênea de	
1426 g	de estireno
28 g	de terc-dodecil mercaptano
782 g	de butadieno
Alimentação 2	
263 g	de uma solução aquosa de persulfato de sódio a uma concentração de 7 % em peso

A dispersão aquosa de copolímero CD obtida tinha um teor de sólidos de 56,5 % em peso, baseado no peso total da dispersão aquosa. A temperatura de transição vítrea foi determinada como 13° C e o tamanho da partícula como 159 nm. As viscosidades antes / depois da neutralização são apresentadas na tabela 1.

Os teores de sólidos foram determinados por secagem de uma quantidade definida da respectiva dispersão aquosa de copolímero (aproximadamente 5 g) a 140° C em uma estufa de secagem até peso constante. Em cada caso foram realizadas duas medições separadas. Os valores citados nos exemplos constituem o valor médio destes dois resultados medidos.

A temperatura de transição vítrea foi determinada de acordo com DIN 53765 por meio de um aparelho DSC820, série TA8000, de Mettler-Toledo Int. Inc.

O diâmetro médio da partícula das partículas de polímero foi determinado por difusão dinâmica da luz em uma dispersão aquosa de polímero a 0,005 até 0,01 % de concentração em peso a 23° C por meio de um Autosizer IIC da Malvern Instruments, Inglaterra. O diâmetro médio de uma avaliação cumulativa (média z cumulante) da função de autocorrelação medida (padrão ISO 13321) é citado.

A viscosidade Brookfield foi determinada de acordo com DIN EN ISO 2555 usando-se o eixo 3 a 20 e 100 rpm, 23° C, 60 segundos.

O pH foi determinado de acordo com DIN ISO 976. A viscosidade foi medida antes e depois do ajuste do pH até 6,5.

5 Tabela 1

	D1	CE
Teor de sólidos [%]	56,5	56,5
Valor do pH	6,5	6,5
Tamanho da partícula [nm]	157	159
Viscosidade a 20 rpm antes da neutralização	3000	5250
Viscosidade a 100 rpm antes da neutralização	1480	2100
Viscosidade a 20 rpm depois da neutralização	2200	5280
Viscosidade a 100 rpm depois da neutralização	1240	2150

Preparação de tira para revestimento

As quantidades apropriadas dos aglutinantes foram adicionadas de acordo com a formulação a uma dispersão aquosa de pigmentos e a homogeneização foi efetuada usando-se um agitador com alta velocidade. Da mesma maneira, também são incorporados outros materiais de partida prescritos. Os coaglutinantes ou espessantes sintéticos são convenientemente adicionados como um último componente, a quantidade sendo escolhida de modo que seja atingida a viscosidade desejada.

A viscosidade é testada de acordo com Brookfield, DIN EN ISO 2555, RTV a 100 rpm, 23° C, o tamanho do eixo de acordo com a descrição dependendo da viscosidade presente.

As tiras de revestimento foram ajustadas até pH 9 com NaOH a uma concentração de 10 %.

No teste de offset, uma tira de papel revestida foi impressa em diversas ocasiões usando-se testador de capacidade de impressão em prova (MZ II). Poucas corridas resultam em arrancamento, o que leva a pontos e manchas no papel impresso. O resultado é apresentados como o número de processos de impressão até a ocorrência de arrancamento inicial.

A retenção de água de acordo com Gradek indica a rapidez com a qual uma tira de revestimento é desidratada. Hidratação rápida é equivalente a fracas propriedades de corrida na máquina de aplicação de revestimento. A tira de revestimento está presente e um ligeiro excesso de pressão (0,5 bar) em um tubo que está fechado no fundo por uma membrana de polycarbonato que tem um tamanho do poro definido (5 μm , diâmetro, 47 mm). A água que passa é absorvida por papel de filtro. Quando menos água for liberada, melhor será a retenção de água e melhor serão as propriedades de funcionamento da tira para revestimento. A quantidade de água é apresentada em gramas/metro quadrado.

A viscosidade de alto cisalhamento é testada usando-se viscosímetros de rotação (neste caso o viscosímetro de rotação Rheostress 600 da ThermoHaake). Uma viscosidade de baixo cisalhamento é equivalente a boas propriedades de funcionamento a altas velocidades da máquina (altas taxas de cisalhamento na lâmina) e é relada em $\text{mPa}\cdot\text{s}$.

Tabela 2: Resultados

	Teor de sólidos dos materiais de partida (% em peso)	Viscosidade dos materiais de partida ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	Tira para revestimento baseada em D1 (partes em peso, de sólido)	Tira para revestimento baseada em CD (partes em peso, de sólido)	Tira para revestimento baseada em Styronal (partes em peso, de sólido)
Hydrocarb 90 ME	78,3		70	70	70
Amazon 88	74,2		30	30	30
D1	56,5	1240	10		
CD	56,5	2510		10	
Styronal® D 808	49,6	290			10
Sterocoll FS(espessante)	40		0,1	0,1	0,1
Teor de sólidos da tira para revestimento (as tiras para revestimento de acordo com D1, D2 e CD foram diluídas)			70,6		70,6
Teste de Offset			1-2 vezes	-	2 vezes
Alta viscosidade de cisalhamento			65,5		74,9
Retenção de água			90,4		91,6

A tira para revestimento baseada em CD não podia ser manipulada devido à alta viscosidade.

REIVINDICAÇÕES

1. Dispersão aquosa de polímero, caracterizada pelo fato de que tem um teor de sólidos maior do que 50 % em peso, que pode ser obtida por polimerização em emulsão de monômeros na presença de partículas de polímero orgânico (resumindo, partículas orgânicas) que são dispersáveis na fase aquosa sem auxiliares tensoativos.

2. Dispersão aquosa de polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero em emulsão obtido é composto de pelo menos 40% em peso dos chamados monômeros principais selecionados entre (met)acrilatos de C₁ a C₂₀ alquila, vinil ésteres com ácidos carboxílicos que compreendem até 20 átomos de carbono, vinil aromáticos que tenham até 20 átomos de carbono, nitrilas etilenicamente insaturadas, halogenetos de vinila, vinil éteres de álcoois que compreendem 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarbonetos alifáticos que tenham 2 a 8 átomos de carbono e uma ou duas duplas ligações ou misturas destes monômeros.

3. Dispersão aquosa de polímero de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o polímero em emulsão é composto de pelo menos 60% em peso de butadieno ou de misturas de butadieno e estireno ou de pelo menos 60% em peso de (met) acrilatos de C₁ a C₂₀ alquila e misturas de (met) acrilatos de C₁ a C₂₀ alquila e estireno.

4. Dispersão aquosa de polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o polímero em emulsão compreende pelo menos 60% em peso de butadieno ou de misturas de butadieno e estireno.

5. Dispersão aquosa de polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que as partículas orgânicas são dispersáveis em água de uma maneira estável de acordo com o seu teor de grupos hidrofílicos.

6. Dispersão aquosa de polímero de acordo com qualquer uma

das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que as partículas orgânicas são polímeros orgânicos sintéticos reticulados.

5 7. Dispersão aquosa de polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que as partículas orgânicas são polímeros dendríticos.

8. Dispersão aquosa de polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que as partículas orgânicas são policarbonatos reticulados ou dendríticos.

10 9. Dispersão aquosa de polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que as partículas orgânicas têm um diâmetro de partícula médio em peso menor do que 150 nm.

15 10. Dispersão aquosa de polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que a dispersão aquosa de polímero compreende desde 0,1 até 30 partes em peso das partículas orgânicas por 100 partes em peso de polímero em emulsão.

20 11. Dispersão aquosa de polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de que a dispersão de polímero pode ser obtida por um procedimento em que a fase aquosa compreende mais do que 50% em peso das partículas orgânicas antes de 90% em peso de todos os monômeros que formam o polímero em emulsão tenham se polimerizado.

25 12. Dispersão aquosa de polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizada pelo fato de que a dispersão de polímero pode ser obtida por um procedimento em que a fase aquosa compreende mais do que 80% em peso das partículas orgânicas antes de 90% em peso de todos os monômeros que formam o polímero em emulsão tenham se polimerizado.

13. Dispersão aquosa de polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que o teor do

polímero em emulsão e das partículas orgânicas na dispersão aquosa é de pelo menos 55% em peso no total.

14. Processo para a preparação de dispersões aquosas de polímero, caracterizado pelo fato de que a polimerização em emulsão é realizada na presença de partículas de polímero orgânico (resumidamente, partículas orgânicas) que estão dispersas na fase aquosa sem auxiliares tensoativos.

15. Uso da dispersão aquosa de polímero como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 14 caracterizada pelo fato de ser como um aglutinante em tiras de papel para revestimentos.

16. Tira de papel para revestimento, caracterizada pelo fato de que compreende a dispersão aquosa de polímero como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 15.

17. Papel ou papelão, caracterizado pelo fato de que é revestido com uma tira de papel para revestimento como definida na reivindicação 16.

RESUMO

“DISPERSÃO AQUOSA DE POLÍMERO, PROCESSO PARA A
PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES AQUOSAS DE POLÍMERO, USO DA
DISPERSÃO AQUOSA DE POLÍMERO, TIRA DE PAPEL PARA
5 REVESTIMENTO, E, PAPEL OU PAPELÃO”

Dispersão aquosa de polímero que tem um teor de sólidos
maior do que 50% em peso e que pode ser obtida por polimerização em
emulsão de monômeros na presença de partículas de polímeros orgânicos
(resumidamente, partículas orgânicas) que podem ser dispersas na fase aquosa
10 sem auxiliares tensoativos.