



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

(21) **PI 0614214-1 A2**

(22) Data de Depósito: 14/07/2006
(43) Data da Publicação: 21/11/2012
(RPI 2185)



(51) *Int.Cl.:*
C08J 3/205
C08F 8/32
C08J 3/05

(54) Título: DISPERSÃO AQUOSA DE PARTÍCULAS HÍBRIDAS, E, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA

(30) Prioridade Unionista: 02/08/2005 EP 05016756.8

(73) Titular(es): Topchim N.V.

(72) Inventor(es): ERIC JONSON, HENK JAN VAN DEN ABEELE

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006006922 de 14/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/014635de 08/02/2007

(57) Resumo: DISPERSÃO AQUOSA DE PARTÍCULAS HÍBRIDAS, E, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA. Uma dispersão aquosa de partículas híbridas consistindo de partículas de pigmento inorgânicas ou orgânicas e nanopartículas orgânicas ligadas à superfície das partículas de pigmento, tendo as nanopartículas um tamanho de partícula entre 2 e 200 nanômetros. Preferivelmente as nanopartículas possuem uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 120C° e incluem copolímeros de monômeros vinílicos e uma mistura consistindo de anidrido maleico e derivados de anidrido maleico. Em um processo para preparo dessa dispersão aquosa em copolímero de monômeros vinílicos e anidrido maleico é tratado em água com um composto tendo a fórmula geral R-NH2 na qual R é H, alquila com 1 a 18 átomos de carbono ou arila, e na presença de uma ou mais partículas de pigmento inorgânicas, sendo pelo menos 35% dos grupos anidrido maleico transformados em grupos imida.

“DISPERSÃO AQUOSA DE PARTÍCULAS HÍBRIDAS, E, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA”

5 A invenção refere-se a uma dispersão aquosa de partículas híbridas consistindo de partículas de pigmento inorgânicas ou orgânicas e nanopartículas orgânicas ligadas à superfície das partículas de pigmento, tendo as nanopartículas um tamanho de partícula entre 2 e 200 nanômetros. A invenção refere-se adicionalmente a um processo para preparo dessa dispersão como composição de revestimento para revestimento de papel e material similar e ao uso da composição no revestimento de papel e material
10 similar.

Na EP-A-1 422 248 foi descrita uma dispersão aquosa contendo nanopartículas, a dispersão aquosa sendo usada como composição de encolamento de papel, especialmente com o objetivo de melhorar as características superficiais do papel ou similar.

15 Entretanto, para aplicações em substratos porosos como, por exemplo, papel, estas nanopartículas não são muito eficazes por terem a tendência de desaparecer nos poros do substrato durante a aplicação, especialmente em alta pressão de uma lâmina ou um rolo. A mistura das nanopartículas com um portador de tamanho suficiente, normalmente
20 denominado pigmento nesta arte, não propiciou qualquer melhoria substancial já que as nanopartículas ainda possuem a tendência de desaparecer nos poros do substrato.

É um objetivo da invenção prover uma dispersão aquosa por meio da qual estes problemas acima mencionados possam ser evitados ou
25 pelo menos o resultado possa ser melhorado.

Este objetivo é obtido por meio da dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 1.

Pela fixação das nanopartículas a uma partícula de pigmento maior foi verificado que as nanopartículas são mantidas na superfície do

substrato já que a partícula de pigmento tem um tamanho tal que elas não desaparecem nos poros, mas são mantidas próximas à superfície do substrato.

Um processo para obtenção de uma dispersão aquosa na qual as nanopartículas são fixadas à superfície das partículas de pigmento consiste no preparo das nanopartículas na presença dessas partículas de pigmento.

As partículas menores são física ou quimicamente ligadas à partículas maiores, em grande extensão. Foi verificado que as nanopartículas produzidas na presença de partículas maiores possuem um tamanho médio menor do que quando produzidas sozinhas. Como resultado, as partículas híbridas possuem uma estabilidade muito boa em água, muito melhor do que uma mistura das nanopartículas com as partículas maiores. As partículas híbridas mostram ainda uma melhor adesão a substratos como alumínio, em uma formulação de revestimento é necessário menos ligante, provocam menos formação de poeira após aplicação e se depositam menos nos rolos durante a aplicação quando comparadas com uma composição misturada de materiais comparáveis. As partículas híbridas possuem uma hidrofobicidade que é similar àquela das nanopartículas, enquanto que para o material misturado a hidrofobicidade é mais uma média dos materiais misturados. No caso de co-polímeros estireno-maleimida (SMI) como nanopartículas, sua alta hidrofobicidade permite uma alta fração de ligante repolpável em sua formação, sem afetar a solidez a água do papel resultante. Além disso, os revestimentos resultantes possuem um melhor brilho e um menor coeficiente de atrito.

As partículas híbridas de acordo com a presente invenção podem ser obtidas dissolvendo co-polímero de anidrido maleico com um monômero vinílico em água por adição de um composto $R-NH_2$, R sendo H, alquila com 1-18 átomos de carbono ou arila, e aquecendo a mistura resultante na presença de partículas maiores para formação das imidas. As imidas formadas são hidrofóbicas e as partículas poliméricas se depositarão

sobre as partículas maiores. O objetivo da invenção é fornecer um método com o qual uma dispersão de melhor qualidade possa ser obtida. Este objetivo é alcançado de acordo com a invenção com a realização da reação na presença de um ou mais pigmentos orgânicos ou inorgânicos, o pH sendo ajustado a um valor numa faixa de preferência de 5 a 9 e a temperatura numa faixa de preferência de 110-180°C, até ser obtido um grau de imidização de pelo menos 35%, preferivelmente de pelo menos 50%.

A carga de cisalhamento e visco-elasticidade são muito menores durante a fase de imidização se for acrescentado um pigmento portador. As partículas SMI precipitadas sobre o portador possuem um tamanho que varia entre 2 e 200 nanômetros, mas principalmente entre 2 e 50 nanômetros, e possuem um comportamento extremamente monodispersivo no pigmento portador. O pigmento portador é sempre maior do que o SMI, e por razões práticas é limitado a uma faixa de 500 nanômetros a aprox. 100 microns.

A reação é preferivelmente realizada em um pH de 5,5 - 8, os melhores resultados sendo obtidos em um pH de 5,5 - 7.

Para a temperatura na qual as reações são realizadas é dada preferência a 120-160°C, os melhores resultados sendo obtidos a 140-150°C.

Embora um produto com um grau de imidização de 20% já forneça alguns resultados, dependendo das características hidrofóbicas do composto R-NH₂ as reações continuam preferivelmente até ser obtido um grau de imidização de pelo menos 35%, os melhores resultados sendo obtidos em um grau de imidização de 80% ou mais.

A invenção refere-se em princípio à dificuldade com que nanopartículas de estireno-maleimida puro podem ser aplicadas a substratos como papel e outros, onde as nanopartículas são sempre menores do que a porosidade inicial do substrato. Permitindo que estas nanopartículas precipitem durante sua formação sobre outro pigmento base, é criada a

possibilidade de manter estas nanopartículas na superfície em um grau ótimo, enquanto o brilho, capacidade de impressão e reprodução de cor são claramente melhorados. Ao mesmo tempo, os custos são reduzidos já que são necessários 70% ou menos de SMI para revestir a mesma superfície.

- 5 Finalmente, as nanopartículas são aplicadas a um substrato orgânico ou inorgânico e as partículas mantêm suas propriedades de não formação de filme. Mesmo em estruturas densas muito lisas, como filme de alumínio, foram obtidos resultados positivos. No caso de filmes de alumínio com baixas gramaturas de aproximadamente 6 g/m^2 , o número de furos de alfinete
- 10 poderia ser substancialmente reduzido pela aplicação da dispersão até a completa eliminação dos mesmos. Isto significa uma economia considerável no consumo de filmes de alumínio em materiais de embalagem, já que as mesmas propriedades de vedação contra vapor somente poderiam ser obtidas se filme de alumínio com uma gramatura de pelo menos 12 g/m^2 fosse usado.
- 15 O termo pigmento usado nesta descrição é um termo normalmente usado na indústria de papel para designar um material de carga, e seu significado não se restringe a um agente colorante como tal.

Uma dispersão, obtida pelo método de acordo com a invenção, é aplicada tanto em papel de escritório/papel de cópia revestido (revestidor)

20 quanto não revestido (prensa de filme) (papel revestido e não revestido) e papel offset, que pode também ser fornecido com uma camada brilhante. Após aplicação da dispersão ao papel, é utilizada uma calandra para fornecer ao papel um efeito de brilho. A pressão e o número de passagens para obtenção do mesmo brilho de um papel produzido tradicionalmente são

25 menores, tendo como resultado uma superfície de papel menos danificada e uma resistência mais preservada. Isto combate também uma possível absorção de tinta não uniforme mosqueado. Outro objetivo desta invenção é uma dispersão que seja adequada para revestimento de papel, cujas partículas não apresentem qualquer formação de filme durante a calandragem, mas cuja

estrutura seja mantida. Isto tem uma direta influência no brilho, particularmente após a impressão.

Pigmentos adequados podem ser orgânicos ou inorgânicos. Exemplos de pigmentos inorgânicos incluem negro de fumo e óxido de titânio. Exemplos de pigmentos orgânicos incluem ftalocianinas, antraquinonas, perilenos, carbazóis, monoazo- e disazobenzimidazonas, isoindolinonas, monoazonaftóis, diarilidepirazonas, rodaminas, indigóides, quinacridonas, diazopirantronas, dinitranilinas, pirazonas, dianisidinas, pirantronas, tetracloroisoindolinonas, dioxazinas, monoazoacrilatos, e antrapirimidinas. Exemplos comerciais de pigmentos orgânicos incluem aqueles descritos no The Colour Index, Vols. 1-8, Society of Dyers and Colourists, Yorkshire, Inglaterra; incluindo, por exemplo Pigment Blue 1, Pigment Blue 15, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 15:6, Pigment Blue 16, Pigment Blue 24, e Pigment Blue 60 (pigmentos azuis); Pigment Brown 5, Pigment Brown 23, e Pigment Brown 25 (pigmentos marrons); Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 16, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 24, Pigment Yellow 65, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 95, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 108, Pigment Yellow 109, Pigment Yellow 110, 5 Pigment Yellow 113, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 129, Pigment Yellow 138, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 150, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 156, e Pigment Yellow 175 (pigmentos amarelos); Pigment Green 1, Pigment Green 7, Pigment Green 10, e Pigment Green 36 (pigmentos verdes); Pigment Orange 5, Pigment Orange 15, Pigment Orange 16, Pigment Orange 31, Pigment Orange 34, Pigment Orange 36, Pigment Orange 43, Pigment Orange 48, Pigment Orange 51, Pigment Orange 60, e Pigment Orange 61 (pigmentos alaranjados); Pigment Red 4, Pigment Red 5, Pigment Red 7, Pigment Red 9, Pigment Red 22, Pigment Red 23, Pigment Red 48, Pigment Red 48:2,

Pigment Red 49, Pigment Red 112, Pigment Red 122, Pigment Red 123, Pigment Red 149, Pigment Red 166, Pigment Red 168, Pigment Red 170, Pigment Red 177, Pigment Red 179, Pigment Red 190, Pigment Red 202, Pigment Red 206, Pigment Red 207, e Pigment Red 224 (pigmentos vermelhos); Pigment Violet 19, Pigment Violet 23, Pigment Violet 37, Pigment Violet 32, e Pigment Violet 42 (pigmentos roxos); e Pigment Black 6 ou 7 (pigmentos negros).

O pigmento orgânico é, preferivelmente selecionado entre caulim, talco, mica, argila, $\text{Al}_2(\text{OH})_3$, bentonitas, zeólitas, pérolas de vidro, CaCO_3 , TiO_2 , sepiolitas, sílica, óxido de zircônio, óxido de ferro ou misturas dos mesmos.

Este produz uma dispersão que após aplicação no papel não produz formação de filme durante a calandragem do papel revestido, e cuja estrutura de partícula é mantida. Um teor muito alto de sólidos é obtido, excedendo mesmo a 65%. No método de acordo com a invenção o polímero inicial é dissolvido em uma solução aquosa de um composto com a fórmula geral R-NH_2 , onde R é selecionado na série H, alquila com 1-18 átomos de carbono e arila. R é preferivelmente hidrogênio. O polímero inicial é, também dissolvido na presença de um pigmento ou uma mistura de pigmentos. Durante a reação de imidização um auxiliar de dispersão pode ser acrescentado. Esse auxiliar de dispersão poderia, por exemplo, ser um sal alcalino de estireno-anidrido maleico.

O polímero inicial com o qual a dispersão é preparada contém unidades monoméricas MZA e monômeros vinílicos, preferivelmente unidades monoméricas vinil aromáticas. Unidades monoméricas vinil aromáticas adequadas são, por exemplo, estireno e alfa metil estireno. O polímero inicial preferivelmente contém estireno como unidades monoméricas. Outros monômeros vinílicos podem ser acrilatos, metacrilatos, etileno, propileno, carbonato de vinila, acetato de vinila e misturas dos

mesmos.

Um copolímero contendo unidades monoméricas vinil aromáticas e unidades monoméricas MAA pode ser preparado por métodos conhecidos. Um exemplo desse método para a preparação de um copolímero de unidades monoméricas MAA e estireno é descrito por Hanson e Zimmerman, Ind. Eng. Chem., vol. 49, no. 11 (1957) pp. 1803-1807. O polímero inicial preferivelmente contém 22-50 mol% de unidades monoméricas de anidrido de ácido maleico e 50-78 mol% de unidades monoméricas de estireno. Uma dispersão pode, assim, ser obtida a partir de um polímero com uma temperatura de transição vítrea acima de 120°C, e a imidização ocorre com relativa rapidez.

O peso molecular do polímero inicial pode variar dentro de largos limites. Um polímero inicial tem, preferivelmente, um peso molecular médio ponderado na faixa de 10 000 e 300 000 kg/kmol. Ainda maior preferência é dada a um peso molecular médio ponderado na faixa de 60 000 a 150 000 kg/kmol. Deste modo uma dispersão pode ser preparada com um teor de sólidos relativamente alto.

No método de acordo com a invenção o polímero inicial pode, por exemplo, ser introduzido em uma autoclave junto com uma solução aquosa de NH_3 ou uma amina, sendo a temperatura elevada a pelo menos 140°C. A razão molar de unidades monoméricas de anidrido de ácido maleico (MAA) e NH_3 ou MAA e amina, fica geralmente entre 1:08 e 1:5, sendo a pressão tão alta que a solução aquosa não entrará em ebulição. O tempo requerido para imidizar as unidades monoméricas MAA do polímero inicial depende quase completamente da temperatura selecionada, do reator, das quantidades iniciais e similares e pode ser facilmente determinado experimentalmente. A reação de imidização pode ser interrompida ou pelo menos substancialmente retardada por redução da temperatura a um valor abaixo de 95°C.

Em um modo de realização preferido do método a temperatura fica entre 150 e 190°C porque nesta temperatura uma dispersão muito bem definida, em termos de propriedades e composição, com alta reprodutibilidade pode ser obtida. A razão molar de unidades monoméricas de anidrido de ácido maleico (MAA) e NH_3 ou MAA e amina é preferivelmente de aproximadamente 1 :1 já que esta resulta no grau mais alto de conversão sem que a dispersão gere um gosto desagradável. É usada, de preferência amônia ou uma amina alifática, em que a amina alifática é uma amina primária. Exemplos de aminas adequadas são butilamina e estearil amina. Uma vantagem do método de acordo com a invenção é que pode ser produzida uma dispersão pelo método com um teor de sólidos superior a 65% em peso.

A invenção refere-se, também, a uma dispersão aquosa de um híbrido pigmento-polímero que contém unidades monoméricas de anidrido de ácido maleico (MAA) e unidades monoméricas vinil aromáticas, caracterizada pelo fato de que o MAA é quase completamente imidizado e a dispersão tem um teor de sólidos superior a 65% em peso.

A razão pigmento/SMA no início da reação é idealmente de 70 partes de pigmento para 30 partes de SMA, após conversão a SMI. O limite máximo para estas dispersões híbridas pigmento-polímero é de aproximadamente 99 partes de pigmento inorgânico para 1 parte de SMI, e o limite mínimo é de 1 parte de pigmento inorgânico para 99 partes de SMI. A dispersão aquosa preferivelmente tem um polímero cujas unidades monoméricas vinil aromáticas são estireno e a temperatura de transição vítrea excede 160°C.

Uma outra vantagem da dispersão de acordo com a invenção é que ela tem uma distribuição de tamanho de partícula relativamente estreita.

A invenção refere-se em particular a composições para papel encolado e papel de impressão com filme pigmentado, que contêm a dispersão de acordo com a invenção.

Composições para encolamento de papel contêm não só uma dispersão que pode ser obtida pelo método de acordo com a invenção, mas também um ou mais aditivos usuais. A composição de acordo com a invenção é preferivelmente caracterizada pelo fato de que a composição pode conter
 5 como aditivo tanto látex como amido. Outros ligantes como poli(álcool vinílico), poli(acetato de vinila), Hybrone (nome de um produto vendido pela DSM, Holanda) e proteínas podem ser usados também.

A quantidade de dispersão que contém a composição é, preferivelmente, tal que a quantidade de pigmento-polímero, i.e. o peso seco
 10 de partículas híbridas pigmento-polímero na dispersão fica entre 0,2 e 90% em peso em relação ao peso seco dos outros aditivos normais. Mais preferivelmente a composição para encolamento e revestimento de papel contém entre 80 e 90% em peso de partículas híbridas pigmento- polímero com relação ao peso seco de amido ou látex. A composição pode, por
 15 exemplo, ser preparada adicionando à solução dos outros aditivos em água uma certa quantidade da dispersão de acordo com a invenção.

A invenção será agora explicada com referência a exemplos, mas não é, de maneira nenhuma, limitada aos mesmos.

EXEMPLOS e EXPERIMENTOS COMPARATIVOS

20 Métodos de caracterização

Espectroscopia de Correlação de Fótons (PCS)

O raio hidrodinâmico médio das partículas poliméricas foi determinado por meio de Espectroscopia de Correlação de Fótons (PCS). As
 25 medições foram realizadas com uma unidade da ALV-Laser Vertriebgesellschaft mbH em Langen, Alemanha (laser de íon argônio Coherent Innova 90; foi usada a linha azul (488 nm), saída 50 mW). O sinal foi coletado por meio de um multiplicador de fótons da Thorn-Emi, ajustado a um goniômetro a laser ALV/SP-86#053 (tensão de suprimento aprox. 1700 V, ângulo de medição 90°). O sinal foi processado por um correlator digital ALV

5000 Multiple Tau equipado com o ALV5000/E para programa Windows. O método de análise cumulativa é usado para processar os dados medidos, e a relação Stokes-Einstein é usada para determinar um raio hidrodinâmico a partir do coeficiente de difusão medido.

5 Para a medição de PCS as amostras foram diluídas em água desmineralizada previamente filtrada por meio de um filtro com poros de diâmetro 0,2 μm . As amostras obtidas após implementação de um método de acordo com o modo de realização foram diluídas 500 vezes (a uma concentração de aproximadamente 0,04% em peso de sólido ou estoque), e as
10 amostras obtidas após realização de um Experimento Comparativo foram diluídas 50 vezes a aproximadamente 0,4% em peso de sólidos.

 A célula de medição foi limpa antes das medições com jato de água isenta de poeira e então três vezes com a solução de amostra a ser medida. Várias amostras derivadas dos Experimentos comparativos se
15 apresentam instáveis na água. Para estabilizar estas amostras foi utilizado um tampão com um pH 9 de 0,02 (Titrisol Merck) ou 10^{-3} M de solução aquosa de NaOH. Os resultados das medições PCS são indicados nas diferentes tabelas.

Teor de sólidos

20 O teor de sólidos (SC) foi determinado por meio de uma balança com sistema de secagem do tipo Mettler LP16/PM600. Se havia qualquer polímero restante após a reação este foi filtrado por meio de um filtro de papel (MN640m retenção e velocidade média de filtração da Macherey-Nagel, Alemanha) antes que o teor de sólidos fosse determinado. Se necessário, foi
25 realizada filtração antes disso por meio de uma peneira metálica com aberturas de largura de 250 μm . O teor de sólidos dos filtrados resultantes, de aparência brilhante, foi, então determinado pelo método conhecido pelo especialista na arte.

Medições de pH

Valores de pH foram medidos com um medidor de pH Knick

752 Cl, no. 051489 pH. O medidor de pH foi calibrado a 20°C com soluções tampão de pH 4,00 (tampão citrato/HCl), 7,00 e 9,00 respectivamente da Merck, e foi equipado com um eletrodo de gás (KCl 3M). O pH das amostras foi determinado a 20°C. Amostras experimentais comparativas foram diluídas, se o teor de sólidos (acompanhado da viscosidade) era superior a um teor de sólidos de aproximadamente 10% em peso. Dispersões não foram diluídas.

Determinação do grau de imidização.

O grau de imidização das dispersões aquosas pode ser medido, por exemplo, por meio de espectroscopia Raman-FTIR relacionando a intensidade de absorções à intensidade das mesmas absorções medidas para um composto de referência totalmente imidizado e totalmente desimidizado. Antes da realização dos cálculos, os sinais foram padronizados de acordo com os sinais de absorção derivados dos anéis aromáticos das cadeias poliméricas.

Nas medições realizadas, as seguintes bandas de absorção foram examinadas :

- banda -C=O de imidas (aprox. 1768 cm^{-1} , sinal relativamente forte)
- banda -C=O de anidridos (aprox. 1860 cm^{-1})
- banda -C=O de grupos ácidos (aprox. 1715 cm^{-1} , sinal relativamente fraco).

Uma solução aquosa de amônia de um polímero fabricado a partir de 26 mol% de anidrido de ácido maleico e 74 mol% de estireno foi usada como amostra de referência, cujo estireno foi preparado com uma razão molar de $\text{NH}_3\text{:MAA}$ de 3:1, a 50°C (nenhum grupo imida) e um pó SMA imidizado preparado por mistura de 2 g SMA (28% em peso MAA; 72% em peso de estireno; peso molecular 110 000 kg/kmol) com 0,50 g de uréia em uma mini-extrusora de dupla rosca a 240°C por 5 minutos, em uma velocidade de 100 rotações por minuto. A temperatura de transição vítrea do pó de SMA imidizado foi de 193°C. O grau de imidização calculado a partir de absorções Raman correspondeu de perto ao grau de imidização que

pode ser calculado a partir da quantidade de amônia que foi adicionada à mistura de reação na preparação das diferentes dispersões

Exemplo I (70 partes de caulim para 30 partes de SMA) dispersão a 50%

Em um reator de dupla parede aquecido com óleo, de 1 litro,
 5 no qual é colocado um agitador de turbina são adicionados 442 gramas de
 uma lama a 65% de caulim (tipo SPS da IMERIS), junto com a água de
 reposição, completando com 132 gramas de SMA moído. O SMA tem um
 teor de MAA de 26% e um peso molecular de 80 000 kg/kmol, ao qual é
 adicionada uma solução a 25% de NH_3 em uma razão MAA: NH_3 de 1 :1. A
 10 temperatura é levada a 160°C e a velocidade do agitador a 200 rpm. A pressão
 no reator é aprox. 6 bar. Após 4 horas uma dispersão híbrida de pigmento-
 polímero com um teor de sólidos de aprox. 61% em peso é formada com
 partículas precipitadas entre 15 e 30 nm. O MAA destas partículas é quase
 totalmente imidizado. O Tg da camada mais externa do híbrido polímero-
 15 pigmento fica entre 185°C e 200°C

Viscosidade Brookfield 23°C 100 rpm eixo 5 - 380 mPa/s

pH 5,8

A Fig. 1 mostra uma visualização de partículas. Há uma alta
 dispersão na superfície do papel (EMS 75000X). Após aplicação de filme por
 20 prensa em um papel base de 90g/m², as placas de caulim são totalmente
 cobertas e revestidas com nanopartículas de SMI precipitadas.

Exemplo II (70 partes de AlO_3H e 30 partes de SMA) dispersão a 50%

Em um reator de dupla parede aquecido com óleo, de 1 litro,
 no qual é colocado um agitador de turbina são adicionados 203 gramas de
 25 uma lama a 65% de caulim (tipo SPS da IMERIS), junto com a água de
 reposição, com 203 gramas de $\text{Al}(\text{OH})_3$, completando, então, com 122 gramas
 de SMA moído. O SMA tem um teor de MAA de 26% e um peso molecular
 de 80 000 kg/kmol, ao qual é adicionada uma solução a 25% de NH_3 em uma
 razão MAA: NH_3 de 1 :1. Além disso, um sal de potássio de um SMA pode

ser adicionado como agente dispersante com um peso molecular de 1000 kg/kmol, com um teor de MAA de 48% (neste caso não é acrescentado). A razão sal de K : SMA = 0,03 : 1. A temperatura é levada a 160°C e a velocidade do agitador a 200 rpm. A pressão no reator é aprox. 6 bar. Após 4 horas uma dispersão híbrida de pigmento-polímero com um teor de sólidos de aprox. 52% em peso é formada com partículas precipitadas entre 10 e 25 nm. O MAA destas partículas é quase totalmente imidizado. O Tg da camada mais externa do híbrido polímero-pigmento fica entre 185°C e 200°C

Viscosidade Brookfield 23°C 100 rpm eixo 5 - 60 mPa/s

pH 6,11.

O MAA destas partículas é quase totalmente imidizado (99%).

O Tg do polímero fica entre 185 e 200°C, 200°C, pH entre 5 e 9.

A figura 2 fornece uma visualização das partículas.

As dispersões dos dois exemplos não apresentam propriedades

de formação de filme se forem aplicadas ao papel com uma lâmina ou prensa de filme.

Experimento Comparativo A

Uma dispersão foi preparada usando uma mistura contendo por um lado uma dispersão do produto de reação de SMA e NH₃ na mesma razão descrita no exemplo I e caulim.

A Figura 3 fornece uma visualização das partículas.

A partir desta imagem é claro que a maior parte das partículas de pigmento não são revestidas com as partículas de SMI ou MAA, mas que estas partículas são muito menores e não cobrem completamente a superfície do portador. Parte das partículas de SMI ou de MAA desapareceu nos poros do portador e parte das partículas de SMI ou MAA é coberta por partículas de pigmento, tornando-as ineficazes.

A influência do grau de imidização é mostrada nas figuras 4 e 5. Na figura 4 é mostrada a camada de topo preparada de acordo com o

exemplo I em que a imidização foi interrompida a aproximadamente 80%. Na figura 5 a imidização foi interrompida a aproximadamente 30%.

A partir das imagens é evidente que em um grau menor de imidização as e partículas de pigmento são menos cobertas e as partículas de SMI ou MAA estão menos presentes na superfície.

REIVINDICAÇÕES

1. Dispersão aquosa de partículas híbridas, caracterizada pelo fato de que consiste de partículas de pigmento inorgânicas ou orgânicas e nanopartículas orgânicas ligadas à superfície das partículas de pigmento, tendo as nanopartículas um tamanho de partícula entre 2 e 200 nanômetros.
2. Dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato que as nanopartículas possuem uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 120°C.
3. Dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato que as nanopartículas incluem co-polímeros de monômeros vinílicos e uma mistura contendo anidrido maleico e derivados de anidrido maleico.
4. Dispersão aquosa de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato que as partículas inorgânicas de pigmento são selecionadas no grupo que consiste de argila, talco, caulim, vidro, TiO_2 , zeólitas, CaCO_3 , mica, $\text{Al}(\text{OH})_3$, sílica, óxido de zircônio ou misturas dos mesmos.
5. Dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato que pelo menos 50% em peso, preferivelmente 80% em peso, da mistura que inclui anidrido maleico e derivados de anidrido maleico é formada por maleimida.
6. Dispersão aquosa de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato que as nanopartículas possuem um tamanho de partícula entre 5 e 30 nanômetros.
7. Dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 6 caracterizada pelo fato que pelo menos 85% das nanopartículas tem um tamanho de partícula entre 5 e 10 nanômetros.
8. Processo para preparação de uma dispersão aquosa como definida em quaisquer das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato que um copolímero de monômeros vinílicos e anidrido maleico é tratado em água

com um composto tendo a fórmula geral $R-NH_2$, na qual R é H, alquila com 1 a 18 átomos de carbono ou arila, e na presença de uma ou mais partículas de pigmento inorgânicas, e em que pelo menos 35% dos grupos anidrido maleico são transformados em grupos imida.

5 9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato que durante o processo o pH é regulado entre 5 e 9 até ser formado o número necessário de grupos imida .

10 10. Processo de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado pelo fato que durante o processo a temperatura é regulada entre 110-180°C até ser formado o número necessário de grupos imida.

11. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato que o pH é regulado entre 5,5 e 8, preferivelmente entre 5,5 e 7.

15 12. Processo de acordo com a reivindicação 10 ou 11, caracterizado pelo fato que a temperatura é regulada entre 120 e 160°C preferivelmente entre 140 - 150°C, até ser formado o número necessário de grupos imida.

20 13. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações 8 a 12, caracterizado pelo fato que a reação é realizada até que pelo menos 50%, preferivelmente pelo menos 80% dos grupos anidrido maleico sejam transformados em grupos imida.

14. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações 8 a 13, caracterizado pelo fato que o copolímero contém 10 - 50% molar de unidades monoméricas de anidrido maleico e 50 - 90% molar de monômeros vinílicos.

25 15. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações 8 a 14 caracterizado pelo fato que o monômero vinílico é estireno.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato que o copolímero contém 15-50% molar de anidrido maleico, preferivelmente 22-36% molar, e 50-85% molar de estireno, preferivelmente 64-78% molar.

RESUMO

“DISPERSÃO AQUOSA DE PARTÍCULAS HÍBRIDAS, E, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA”

Uma dispersão aquosa de partículas híbridas consistindo de partículas de pigmento inorgânicas ou orgânicas e nanopartículas orgânicas ligadas à superfície das partículas de pigmento, tendo as nanopartículas um tamanho de partícula entre 2 e 200 nanômetros. Preferivelmente as nanopartículas possuem uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 120°C e incluem co-polímeros de monômeros vinílicos e uma mistura consistindo de anidrido maleico e derivados de anidrido maleico. Em um processo para preparo dessa dispersão aquosa um copolímero de monômeros vinílicos e anidrido maleico é tratado em água com um composto tendo a fórmula geral R-NH₂ na qual R é H, alquila com 1 a 18 átomos de carbono ou arila, e na presença de uma ou mais partículas de pigmento inorgânicas, sendo pelo menos 35% dos grupos anidrido maleico transformados em grupos imida.