



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

(11) PI 0712150-4 B1

(22) Data do Depósito: 05/06/2007

(45) Data de Concessão: 10/10/2017



(54) Título: COMPÓSITOS DE MICROPARTÍCULAS INORGÂNICAS E/OU ORGÂNICAS, SEUS MÉTODOS DE PRODUÇÃO E SEUS USOS, PASTA FLÚIDA, ADJUVANTE DE FILTRAÇÃO, ENCHIMENTO, PIGMENTO, CORANTE DE REVESTIMENTO, E USO DE UM COPOLÍMERO

(51) Int.Cl.: C09C 1/00; C09C 1/06; C09C 1/40; C09C 1/42

(30) Prioridade Unionista: 09/06/2006 DE 10 2006 026 965.9, 26/01/2007 DE 10 2007 004 124.3

(73) Titular(es): OMYA INTERNATIONAL AG

(72) Inventor(es): MATHIAS BURI; PATRICK A.C. GANE; RENÉ VINZENZ BLUM

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPÓSITOS DE MICROPARTÍCULAS INORGÂNICAS E/OU ORGÂNICAS, SEUS MÉTODOS DE PRODUÇÃO E SEUS USOS, PASTA FLÚIDA, ADJUVANTE DE FILTRAÇÃO, ENCHIMENTO, PIGMENTO, CORANTE DE REVESTIMENTO, E USO DE UM COPOLÍMERO"**.

5 A presente invenção refere-se a compósitos compreendendo pigmentos inorgânicos e/ou orgânicos e/ou enchimentos na forma de micropartículas, cuja superfície está revestida com a ajuda de ligantes, pelo menos parcialmente, com partículas de dolomita finamente divididas na faixa nanométrica, um método para a
10 produção de tais compósitos, suas pastas fluidas aquosas e seus usos para fazer papel ou no campo da produção de tintas e plásticos, assim como no uso de ligantes da invenção para revestir as micropartículas com nanodolomita.

Pigmentos e/ou enchimentos baseados em partículas na faixa nanométrica (chamados de nanopartículas) tais como, por exemplo, nano-
15 carbonato de cálcio são conhecidos e são usados em várias aplicações incluindo aplicações de papel, de tinta e de plásticos. Pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos e/ou enchimentos na faixa micrométrica (chamados de micropartículas), tais como esferas ocas ou partículas sólidas baseadas em poliestireno, e partículas de minerais inorgânicos tais como pigmentos e/ou
20 enchimentos baseados em talco, mica ou caulim e/ou também são conhecidos e usados nas mesmas aplicações ou em aplicações similares.

Misturas de nanopartículas e micropartículas de diferentes composições químicas são usadas porque elas têm certas propriedades diferentes as quais são vantajosas combinar para conferir as propriedades desejadas do produto final, por exemplo, papel. Misturas de tais substâncias são
25 usadas, por exemplo, como pigmentos ou enchimentos para fazer papel, porém especialmente no acabamento de papel como no revestimento, por exemplo, para melhorar a qualidade do papel em relação à opacidade, à brancura e ao brilho do papel ou à capacidade de impressão e a propriedades de impressão. Sabe-se que as propriedades de tais micropartículas e
30 nanopartículas em relação à retenção ao fazer papel e "resistência" do revestimento no acabamento do papel, por exemplo, o revestimento do papel pode ser combinado vantajosamente. A retenção do revestimento é entendi-

da por aqueles versados na técnica como se referindo a se o revestimento permanece na superfície do papel ou penetra parcialmente até completamente na superfície do papel ou se uma porção, por exemplo, o ligante e/ou um pigmento ou fração parcial de um pigmento é segregado do todo e penetra na superfície do papel. Esse é um problema com o qual aqueles versados na técnica estão familiarizados, especialmente no revestimento de um substrato absorvente usando cores de revestimento com baixo conteúdo de sólidos.

Ao usar misturas de tais micropartículas e nanopartículas em tais aplicações, uma separação indesejada dos componentes, chamada de segregação, infelizmente ocorre freqüentemente e está associada a uma distribuição não-uniforme do revestimento em relação à espessura do revestimento na superfície subjacente, ao pré-revestimento subjacente ou à superfície do papel, a qual pode, desta forma, levar a uma impressão desigual no papel, por exemplo. O termo "segregação" refere-se ao processo de separação de diferentes elementos em um campo de observação com uma tendência para a distribuição espacial dos elementos de acordo com certas propriedades.

A segregação de misturas de pigmento e/ou enchimento resulta em diferenças no volume do poro no revestimento, por exemplo, no acabamento do papel por revestimento, porque as nanopartículas livres se tornam segregadas a partir das micropartículas e, deste modo, podem ou ocupar os poros do papel e/ou o revestimento ou "vagar" ali, isto é, coletar primariamente na área superior do revestimento, por exemplo, o que é particularmente importante quando o revestimento deve absorver um certo volume de líquido, tal como água, óleo e/ou solventes orgânicos a partir da tinta de impressão na impressão subsequente.

Uma variedade de tais misturas, sua produção e uso são conhecidos no estado da técnica, descrevendo principalmente carbonato de cálcio como nanopartículas.

Uma técnica amplamente usada para produzir tais misturas de enchimento ou pigmento é descrita em DE 33 12 778 A1 e em DE 43 12 463

C1, por exemplo, e consiste na mistura e granulação conjunta de um enchimento mineral, tal como carbonato de cálcio natural com um enchimento mineral, tal como talco.

Entretanto, sob as condições para fazer papel ou revestimento, tais misturas estão geralmente sujeitas à segregação porque as ligações entre os componentes da mistura geralmente não resistem a essas condições. Sabe-se que as taxas de cisalhamento de mais de 10^6 sec^{-1} podem ocorrer no revestimento com a lâmina raspadora a 1500 m/min.

Conseqüentemente, métodos adicionais para produzir tais compósitos foram desenvolvidos baseando-se na reticulação entre o pigmento e/ou as partículas de enchimento, onde várias cavidades internas são formadas que devem melhorar as propriedades físicas e especialmente as propriedades óticas dos pigmentos e/ou enchimentos.

Deste modo, um método de formação de compósitos pigmentos porosos quimicamente agregados é descrito em WO 92/08755, onde uma pasta fluida aquosa de partículas minerais, tal como carbonato de cálcio, é preparada e um polímero ou copolímero contendo grupos de ácido carboxílico é adicionado à pasta fluida para causar floculação. Íons cálcio são adicionados em excesso à pasta fluida para induzir a precipitação do sal de cálcio do polímero nos flocos minerais e, deste modo, produzir agregados de partículas minerais que são ligadas pelo sal de cálcio e têm uma estrutura flocosa porosa. O excesso de íons de cálcio reage com dióxido de carbono e precipitado como carbonato de cálcio no sal de cálcio polimérico. Entretanto, uma vez que os íons de cálcio são adicionados na forma de compósitos químicos alcalinos tais como hidróxido de cálcio, eles formam intermediários alcalinos que podem produzir efeitos negativos, por exemplo, ao usar certos dispersantes. Além disso, outra precipitação de carbonato de cálcio altera a estrutura da estrutura de nanopartícula/micropartícula original e necessariamente leva à introdução de outro pigmento, a saber, o carbonato de cálcio precipitado formado pela neutralização. Agregados floculados podem ser problemáticos em geral em aplicações de papel porque eles causam espalhamento de luz difusa na superfície, o qual leva à perda de brilho do papel.

Além disso, o volume de poro do compósito a ser originalmente conseguido é influenciado e alterado primeiramente pela floculação e, em segundo lugar, pelo carbonato de cálcio precipitado formado dessa forma.

US 5.449.402 descreve partículas de pigmento funcionalmente modificadas que são produzidas pela mistura de pigmentos floculados, tais como carbonato de cálcio com uma substância reguladora com uma carga oposta da carga do pigmento floculado. O pigmento floculado é preferivelmente uma suspensão aquosa de partículas da massa filtrada. Substâncias reguladoras preferidas incluem ligantes de látex insolúveis ou dispersáveis em água, ligantes poliméricos orgânicos e/ou inorgânicos solúveis em água ou solúveis em álcali e partículas orgânicas não-formadoras de filme que sejam eletrostaticamente ligadas às partículas de pigmento quando misturadas com ele.

US 5.454.864, US 5.344.487 e EP 0 573 150 também descrevem compósitos de pigmento cuja produção é baseada nas forças de atração eletrostática entre as partículas do veículo e as partículas de revestimento. Entretanto, o uso de tais compósitos pode ser problemático nas respectivas aplicações devido às interações com outros componentes carregados.

Outro método para melhorar a brancura de acordo com WO 97/32934 consiste no revestimento das partículas de pigmento com outras partículas de pigmento, tais como partículas finamente divididas de carbonato de cálcio precipitado, as quais estão inicialmente presentes na forma de aglomerados, porém sem usar um ligante, o que pode levar aos problemas mencionados acima, tais como floculação. A estabilidade desses compósitos é essencialmente baseada nas forças de atração, tais como em forças de Van der Waals que podem se desenvolver somente quanto certas condições muito específicas são atendidas. Por exemplo, um pH definido deve ser mantido exatamente para obter o melhor potencial zeta possível, o qual é diferente para cada combinação de substâncias. Tão logo quanto as condições se desviem da condição ótima, as forças de repulsão se tornam predominantes e os componentes sofrem segregação.

WO 99/52984 pertence às composições dos compósitos de enchimentos co-estruturados ou co-adsorvidos, as quais contêm pelo menos dois tipos diferentes de enchimentos ou pigmentos orgânicos ou minerais, por exemplo, de carbonato de cálcio, talco ou poliestireno e seus usos. Os diferentes tipos de pigmentos ou enchimentos têm regiões hidrofílicas e/ou organofílicas as quais permitem que a ligação ocorra através de ligantes especiais. Os ligantes, os quais devem ter uma afinidade pelos componentes hidrofílicos, assim como pelos componentes organofílicos para manifestar as suas funções de ligação, são selecionados de polímeros e/ou copolímeros especiais. O diâmetro de partícula dos pigmentos e/ou enchimentos usados não desempenha um papel aqui visto que nenhum diâmetro é explicitamente mencionado e/ou todos os diâmetros de partícula mencionados nos exemplos são menores do que 1 μm no melhor caso.

WO 03/078734 descreve uma composição para o tratamento de superfície, particularmente para papel de revestimento, contendo uma fração de nanopartícula, por exemplo, de carbonato de cálcio precipitado, e uma fração veículo compreendendo partículas de pigmento tipo plaqueta, incluindo partículas de pigmento de talco ou plástico e pelo menos um ligante. Entretanto, as nanopartículas não revestem o veículo. Pelo arranjo alvejado das micropartículas tipo plaqueta na superfície do papel, os poros são fechados e as nanopartículas não podem mais penetrar. Ela descreve como as micropartículas tipo plaqueta migram para a superfície do papel devido à segregação e, deste modo, fecham os poros entre as fibras e, desta forma, previne que as nanopartículas sejam capazes de penetrar na superfície. Deste modo, a segregação alvejada de nanopartículas e micropartículas é um objetivo. As micropartículas segregam das nanopartículas e são situadas no fundo do revestimento, enquanto que as nanopartículas estão no topo do revestimento. O ligante, preferivelmente um ligante de látex polimérico, faz com que a ligação se forme entre as partículas individuais e as frações de duas partículas no topo e no fundo do revestimento, quando o revestimento seca no papel. A segregação desejada já ocorreu neste ponto de tempo.

US 2005/0287313 refere-se ao indivíduo do meio de impressão

fundível baseando-se em um substrato e em uma camada absorvedora de tinta no substrato. A camada absorvedora de tinta compreende uma pluralidade de esferas ocas, por exemplo, esferas ocas de poliestireno as quais têm essencialmente o mesmo diâmetro, o qual pode ser de 0,3 a 10 μm . A
5 camada também inclui ligantes, tais como álcool polivinílico ou polivinilpirrolidona e similares para unir as esferas ocas. As esferas ocas também podem ser parcialmente substituídas por partículas inorgânicas microporosas e/ou mesoporosas, tais como carbonato de cálcio ou talco, assim como partículas poliméricas que não sejam ocas e que possam ter um diâmetro de 0,2 a 5
10 μm .

US 2005/0287313, deste modo, descreve uma mistura de micropartículas que estão presentes concorrentemente e são unidas pela fixação em um ligante adaptado para os requerimentos do processo de fusão. Ela é um tipo de banho de solução ácida, o qual pode consistir em certos políme-
15 ros catiônicos e copolímeros contendo grupos amino e é alimentada para assegurar uma melhor interação química entre uma tinta baseada em corante e a camada absorvedora de tinta. Ela não desempenha qualquer papel em relação à ligação dos diferentes componentes dentro da camada. O problema de segregação não é mencionado.

20 WO 2006/016036 refere-se, dentre outras coisas, a um método para granular materiais minerais em água na presença de ligantes e às suspensões resultantes, assim como ao seu uso nas formulações de revestimento. Uma grande quantidade de materiais, tais como talco, que pode ser granulado na presença de ligantes, é mencionada na descrição e nas reivindicações. Entretanto, os exemplos usam somente alguns carbonatos de cálcio. Em nenhum dos exemplos a granulação, por exemplo, de dois materiais quimicamente diferentes na presença de um ligante é descrita. Além disso,
25 não há menção do fato de que as nanopartículas são formadas ou nanocompostos são produzidos por esse método de granulação. O ligante não é
30 usado para produzir um compósito, ao invés disso como um adjuvante de granulação para uma granulação mais fina, porém o diâmetro médio das partículas nas suspensões de pigmento pode ser de até 30 μm . Os ligantes

usados para a granulação podem ser baseados em estireno-acrilato ou estireno-butadieno, isto é, estes são ligantes com os quais versados aqueles na técnica estarão bem familiarizadas, tais como aqueles usados no revestimento de papéis ou como ligantes em pintura de parede. Deste modo, o método descrito em WO 2006/016036 obrigatoriamente inclui um passo de granulação, o qual produz partículas essencialmente na micro faixa e não descreve um ligante que permita a formação de um compósito resistente essencialmente à segregação.

DE 10 2006 026 965 descreve compósitos compreendendo pigmentos e/ou enchimentos inorgânicos e/ou orgânicos na forma de micropartículas, a superfície das quais é revestida pelo menos parcialmente com a ajuda de ligantes com partículas de carbonato de cálcio na faixa nanométrica, um método para a produção de tais compósitos, suas pastas fluidas aquosas e seus usos na produção de papel ou no campo de produção de tintas e plástico e o uso desses ligantes para revestimento das micropartículas com carbonato de nanocálcio. O uso de partículas de dolomita não é mencionado.

WO 2006/033952 descreve um material de papel e papelão compreendendo um substrato de papel ou papelão, uma camada básica no topo de pelo menos uma superfície de substrato e uma camada do topo no topo de uma superfície da camada básica, em que a referida camada do topo compreende um ou mais pigmentos sendo dispersos em um ou mais ligantes, e a referida camada básica compreende partículas termoplásticas com uma baixa densidade, tais como as partículas plásticas Ropaque® HP-1055 e AF-1353 de Rohm and Hass e HS 2000NA e HS 3000NA da Dow Chemical Company, as quais são dispersas em um ou mais ligantes. A camada básica é compressível, reduzindo a marmorização em figuras impressas em offset. Partículas de pigmento, tais como carbonato de cálcio e partículas plásticas, deste modo, estão presentes em camadas separadas.

Todas as referidas composições do estado da técnica particularmente descrevem carbonato de cálcio como um componente. Carbonato de cálcio, entretanto, não é resistente a ácido e decompõe sob a influência

dos ácidos que formam dióxido de carbono e sais de cálcio do ácido correspondente usado. Muitos, especialmente aplicações e processos de fabricação de papel, tal como descoramento de fibra, são efetuados em ambientes pelo menos levemente ácidos, de modo que a sensibilidade aos ácidos de carbonato de cálcio em tais etapas de procedimento possa representar um problema significativo. Por exemplo, a dureza da água, desta forma, pode ser extremamente aumentada, o que por sua vez pode levar a depósitos mais tarde no processo de produção de papel. Também é possível que alimentos ácidos tais como frutas, por exemplo, limões, sejam expostos ao papel de embalagem, o que pode levar a um depósito indesejável de sais de cálcio em alimentos. Além da filtração do alimento ácido líquido e bebidas, tal como vinagre, não é possível que os materiais mencionados acima sejam sensíveis a ácido.

O objetivo da presente invenção, é deste modo, fornecer compostos de pigmento e/ou enchimento adicionais, assim como pastas fluidas aquosas, assim como suas camadas de filtro as quais, por um lado, terão propriedades óticas muito boas, por exemplo, em relação à opacidade, branquura e brilho ou propriedades de impressão, enquanto que ao mesmo tempo estarão sujeitas a nenhuma ou essencialmente nenhuma segregação sob as condições de processamento aos quais eles estão expostos e têm uma estabilidade ácida melhorada em comparação com os compostos contendo materiais com um alto conteúdo de carbonato de cálcio, tais como mármore, calcário, giz e carbonato de cálcio precipitado.

Eles devem ser estáveis pelo menos em ácidos fracos com um $pK_a > 4$, tais como, por exemplo, ácido acético, porém também devem ser estáveis pelo menos por um curto espaço de tempo em meios contendo substâncias que reagem com ácido, tais como resinas de fenol-formaldeído ou uréia-formaldeído, porém também com substâncias que produzem ácido, tal como com um produto reacional durante a reticulação, tais como polímeros contendo silício, isto é, uma reação química, por exemplo, uma reação de condensação/reação de reticulação com duração na faixa de 1 a 60 min, não devem ser significativamente prejudicados. Particularmente, as polimeri-

zações de condensação podem produzir, por exemplo, ácido acético como um produto de condensação.

É um outro objetivo da invenção proporcionar um adjuvante de filtração, o qual pode ser usado para líquidos levemente ácidos, na forma de
5 uma camada de filtro individual ou aplicado em e/ou nas fibras como um adjuvante de filtração suportando o material de fibra efetivo. O objetivo é, por um lado, evitar a redução da capacidade do líquido ser filtrado e, por outro lado, permitir uma rápida e eficiente filtração.

Outro objeto da presente invenção é proporcionar um método
10 para produzir tais compósitos, o uso desses compósitos de acordo com a presente invenção para fazer papel e acabamento, por exemplo, revestimento.

Além disso, é um objeto da presente invenção o uso de compósitos da invenção na produção de tintas ou plásticos, em substâncias de vedação e o uso de certos ligantes, sendo especialmente adequados para a
15 produção de compósitos da invenção contendo micropartículas de pigmento e/ou enchimento e nanopartículas de dolomita.

As características definidas nas reivindicações independentes são usadas para atingir esses objetivos.

Aspectos vantajosos da presente invenção são derivados das
20 sub-reivindicações e da descrição a seguir.

O objeto da invenção é alcançado por um compósito, compreendendo partículas de pigmento e/ou enchimento inorgânicas e/ou orgânicas, as quais sejam revestidas pelo menos parcialmente com uma composição
25 de dolomita, e um ligante.

O ligante consiste em um copolímero compreendendo como monômeros em um ou mais ácidos dicarboxílicos e um ou mais monômeros do grupo diaminas, triaminas, dialcanolaminas ou trialcanolaminas.

O ligante da invenção tem especialmente boas propriedades de
30 ligação juntamente com as micropartículas e com as composições de nanodolomita. Uma grande porção da composição de nanodolomita usada é permanentemente ligada à superfície da micropartícula, o que permite uma es-

trutura aberta no uso da composição e, deste modo, permite uma redução na densidade de empacotamento e/ou um aumento no volume de poro, dentre outras coisas.

De acordo com essa invenção, o diâmetro equivalente esférico do pigmento e /ou partículas de enchimento está primariamente na faixa de micrômetro, enquanto que o diâmetro equivalente esférico das partículas de dolomita está primariamente na faixa nanométrica.

Uma partícula na faixa nanométrica é definida dentro do escopo dessa invenção como uma partícula com um diâmetro equivalente esférico na faixa de submícron menor ou igual a 200 nm.

Uma partícula na faixa micrométrica é definida de acordo com essa invenção como uma partícula com um diâmetro equivalente esférico na faixa do submícron maior do que 0,2 μm até a faixa micrométrica, cerca de 0,3 a 100 μm , particularmente de cerca de 1 até cerca de 25 μm .

O chamado diâmetro equivalente esférico é uma medida do tamanho de uma partícula irregularmente modelada. Ele é calculado a partir de uma comparação de uma propriedade da partícula irregular com uma propriedade de uma partícula moldada regularmente, por exemplo, uma esfera. Dependendo da escolha da propriedade usada para comparação, é feita uma distinção entre diferentes diâmetros equivalentes. No presente caso, o diâmetro equivalente é considerado em relação às propriedades de sedimentação das partículas investigadas.

A sedimentação e, deste modo, o diâmetro equivalente das partículas, assim como suas distribuições, são determinadas para a presente invenção pelo uso do método de sedimentação, isto é, uma análise de sedimentação em um campo gravimétrico usando Sedigraph 5100 da companhia Micromeritics, EUA. As pessoas versadas na técnica são familiares com esse método e esse aparelho, os quais são usados em todo o mundo para determinar o grau de fineza dos enchimentos e pigmentos. Suas medições são efetuadas em uma solução aquosa de 0,1% em peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. As amostras foram dispersas usando um agitador de alta velocidade e ultra-som.

Em um aspecto preferido, as micropartículas do pigmento e/ou

micropartículas do enchimento são partículas inorgânicas, por exemplo, talco, mica ou suas misturas. Dolomita não é adequada como uma micropartícula, de acordo com essa invenção. Qualidades de talco adequadas são distribuídas por MONDO Minerals, por exemplo. Mica também pode ser usada, tal como aquela disponível de Aspanger Bergbau und Mineralwerke GmbH, Áustria, por exemplo.

As partículas de pigmento e/ou enchimento têm uma estrutura essencialmente esférica, particularmente, uma estrutura esférica oca, hemiesférica oca ou tipo plaqueta, onde estrutura "hemiesférica" é entendida como se referindo a qualquer estrutura derivada de uma esfera oca com uma superfície que não seja fechada. Micropigmentos e/ou microenchimentos tipo plaqueta e hemiesféricos ocos provaram ser especialmente vantajosos porque eles têm uma boa retenção devido à sua forma. Partículas tipo plaqueta são entendidas aqui como sendo partículas nas quais a proporção de comprimento para largura e/ou altura é > 1 .

Pigmentos e/ou enchimentos de micropartículas inorgânicas são preferivelmente tipo plaqueta.

As partículas de pigmento e/ou enchimento inventivos também podem, entretanto, ser partículas orgânicas, por exemplo, baseando-se em polietilenos, polipropilenos, tereftalatos de polietileno, poliestirenos ou suas misturas. Pigmentos e/ou enchimentos orgânicos que podem ser usados na presente invenção incluem aqueles distribuídos por Rohm & Haas, por exemplo, sob o nome comercial Ropaque, por exemplo, Ropaque® HP-1055 ou Ropaque® AF-1353. A vantagem das micropartículas orgânicas na composição é derivada, dentre outras coisas, de diferentes propriedades físicas tais como densidade, condutividade e cor de materiais orgânicos em comparação com substâncias minerais inorgânicas.

Em um aspecto preferido, as partículas de pigmento e/ou partículas de enchimento orgânicas têm uma estrutura essencialmente esférica, preferivelmente uma estrutura esférica oca ou hemiesférica oca. No caso de partículas esféricas ocas, elas também podem conter líquidos, por exemplo, água, a qual pode ser removida das esferas ocas em quaisquer etapas físi-

cas adicionais tais como secagem, durante e/ou após o uso na presente invenção. A vantagem das esferas ocas se baseia na gravidade específica mais baixa em comparação com as esferas preenchidas, dentre outras coisas. Qualquer objeto, tal como papel ou plástico produzido a partir disso irá, 5 consequentemente, também ser mais leve, o que pode ser uma vantagem no despacho, por exemplo. Devido à esfera oca fechada ou hemiesfera oca aberta, o resultado é uma quantidade aumentada de espalhamento de luz, o que leva a uma opacidade aumentada, dentre outras coisas. Também a esfera oca fechada, por exemplo, preenchida com ar, tem um efeito de isolamento térmico. Isso pode ser uma vantagem para uso em uma pintura de 10 parede interna e externa e revestimentos em construções.

Em um aspecto preferido, o diâmetro equivalente das partículas de pigmento e/ou enchimento está essencialmente em uma faixa de mais de 0,2 até cerca de 100 μm , por exemplo, de cerca de 0,3 até cerca de 100 μm , 15 preferivelmente em uma faixa de cerca de 0,3 até cerca de 75 μm , mais preferivelmente em uma faixa de cerca de 0,3 até cerca de 50 μm , ainda mais preferivelmente em uma faixa de cerca de 0,3 até cerca de 25 μm , mais preferivelmente em uma faixa de cerca de 0,3 até cerca de 15 μm , particularmente em uma faixa de cerca de 0,3 até cerca de 12 μm .

20 O diâmetro equivalente das partículas de pigmento e/ou enchimento orgânico está preferivelmente em uma faixa maior do que 0,2 a 25 μm , mais preferivelmente em uma faixa de cerca de 0,3 até cerca de 10 μm , por exemplo, em uma faixa de cerca de 0,4 até cerca de 1,5 μm , ou de cerca de 0,7 até cerca de 1,4 μm , particularmente de cerca de 0,9 até cerca de 1,1 25 μm .

Partículas de pigmento e/ou enchimento orgânicas baseadas em poliestireno, por exemplo, na forma de esferas ocas de poliestireno com um diâmetro equivalente esférico de cerca de 0,3 até cerca de 2 μm , preferivelmente de cerca de 0,4 até cerca de 1,5 μm , por exemplo, de cerca de 1,3 30 μm até cerca de 1,4 μm , especialmente preferivelmente de cerca de 0,9 até cerca de 1,1 μm , por exemplo, cerca de 1 μm são especialmente vantajosas na presente invenção.

Partículas de pigmento e/ou enchimento inorgânicos baseadas em talco, onde cerca de 95 a 98% em peso, por exemplo, 96% em peso das partículas de talco têm um diâmetro equivalente esférico de $< 10 \mu\text{m}$, cerca de 79 a 82% em peso, por exemplo, 80% em peso, têm um diâmetro equivalente esférico de $< 5 \mu\text{m}$ e cerca de 43 a 46% em peso, por exemplo, 45% em peso têm um diâmetro equivalente esférico menor do que $2 \mu\text{m}$ também são vantajosas.

Dolomita, de acordo com a presente invenção, significa rocha de dolomita. Rocha de dolomita é uma rocha de carbonato especial predominantemente consistindo no mineral dolomita, isto é, um mineral de cálcio e magnésio carbonáceo com a composição química de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (" $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ "). O mineral dolomita contém pelo menos 30% em peso de MgCO_3 , preferivelmente mais do que 35% em peso, mais do que 40% em peso, idealmente de 45 a 46% em peso de MgCO_3 .

Em comparação com calcário predominantemente consistindo em carbonato de cálcio, CaCO_3 , a rocha de dolomita é mais dura e mais quebradiça e tem uma densidade mais alta. Ela é distinguida desta, uma vez que quando é tratada com ácido gelado, dolomita quase não apresenta reação, enquanto que o calcário se decompõe efervescentemente (formação de CO_2).

É especialmente preferido de acordo com a presente invenção para a nanodolomita aplicada para o revestimento o uso de rochas de dolomita naturais granuladas contendo pelo menos 50% em peso, preferivelmente mais de 75% em peso de mineral dolomita, mais preferivelmente mais de 90% em peso, especialmente preferivelmente mais de 98% em peso de mineral dolomita.

Dolomitas especialmente adequadas para a presente invenção são encontradas, por exemplo, na Europa, por exemplo, Noruega, ou na América do Sul. Dolomita do sudoeste da Noruega, da região dos arredores de Bergen, é especial e preferivelmente usada.

Em um aspecto especial, cerca de 90% a 100%, preferivelmente 92% a 99%, mais preferivelmente 94% a 98%, especialmente preferivelmen-

te 96% a 98%, por exemplo, $97 \pm 0,5\%$ das partículas de dolomita, baseando-se na quantidade N de partículas de dolomita, têm um diâmetro equivalente esférico menor do que 200 nm, preferivelmente menor do que 150 nm, ainda mais preferivelmente menor do que 100 nm. O diâmetro está preferi-

5 velmente na faixa de 20 a 200 nm, 50 a 180 nm ou 70 a 150 nm.

A distribuição do tamanho de partícula foi medida com o método de sedimentação conforme descrito acima, usando um aparelho Sedigraph 5100 da companhia Micromeritics, EUA, e impressa como uma curva de adição de produtividade usando uma plotadora X-Y, onde o eixo X indica o di-

10 âmetro de partícula como o diâmetro equivalente esférico correspondente, e o eixo Y indica o conteúdo de partícula correspondente em porcentual de peso (ver, por exemplo, P. Belger, Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker, XVII FATIPEC Congress, Lugano, 23 a 28 de setembro de 1984).

15 A porcentagem da contagem de partículas % de N de nanopartículas foi calculada a partir dos resultados de medição obtidos desta forma usando o seguinte método:

Os valores são tomados da curva Sedigraph. A diferença entre 0 e 0,2 μm produz o valor 0,1 μm (100 nm), a diferença entre 0,2 e 0,4 μm

20 produz o valor 0,3 μm (300 nm), etc. A soma das diferenças é padronizada para 100 mg e as quantidades de cada faixa são calculadas a partir disso. No cálculo, é considerado que as partículas sejam esféricas e tenham um diâmetro da média da faixa de diferença. Isso é usado para calcular o volume V de uma partícula

25
$$V = 0,5236 d^3$$

e a seguir o peso de uma partícula W (dividido pela densidade específica; para dolomita, isso corresponde a 2,9 g/cm³).

$$W = V/2,9$$

Pela divisão do peso da partícula, o número de partículas pode

30 ser calculado a partir do peso da fração respectiva e, a seguir, usada para calcular a distribuição porcentual em % de N.

Se a dolomita a ser usada ainda não tiver a fineza desejada ou

requerida, isto é, o tamanho de partícula, ela pode ser granulada em um ou mais etapas de moagem úmida ou seca, preferivelmente em várias etapas de granulação, por exemplo, em duas etapas secas e/ou úmidas, preferivelmente em etapas de granulação aquosas, para produzir o diâmetro equivalente esférico correspondente.

A granulação pode ser efetuada em qualquer um dos equipamentos de granulação conhecidos com o qual as pessoas versadas na técnica são familiarizadas para granular dolomita. Moinhos de bolas convencionais, moinhos de placa jateados ou moinhos de atrito são especialmente adequados para a granulação a seco. Combinações de tais moinhos ou combinações de um ou mais tais moinhos com ciclones e telas também são muito adequadas. Moinhos de atrito especialmente convencionais, tais como aqueles distribuídos pela companhia Dynomill, são adequados para a granulação úmida.

No caso de granulação a seco, preferivelmente moinhos de bolas são usados e preferivelmente pérolas de porcelana e/ou ferro com um diâmetro de 0,5 a 10 cm são usadas como o meio de granulação, especial e preferivelmente *cylpebs* de ferro com um diâmetro de 2,5 cm são usados. A granulação úmida é efetuada preferivelmente em um moinho de atrito tal como Dynomill, usando bolas de granulação feitas de vidro, porcelana e/ou metal; preferivelmente, entretanto, bolas de granulação são usadas feitas de, por exemplo, silicato de zircônio, dióxido de zircônio e/ou badeleíta, com um diâmetro de 0,2 a 5 mm, preferivelmente de 0,2 a 2 mm, porém também 0,5 a 5 mm, por exemplo, 0,5 a 2 mm. Areia de quartzo com um diâmetro esférico equivalente de 0,1 a 2 mm também pode ser usada.

As partículas de dolomita na faixa nanométrica são preferivelmente produzidas por granulação úmida e/ou são levadas até o diâmetro equivalente desejado, particularmente quando o material é dolomita natural.

Etapas de granulação tanto seca quanto úmida podem ser efetuadas uma depois da outra, porém, depois, a última etapa de granulação é preferivelmente uma granulação úmida.

A dolomita granulada natural pode ser dispersa e/ou granulada

na forma de uma pasta fluida aquosa na presença de um ou mais adjuvantes de granulação e/ou dispersantes, preferivelmente em um conteúdo de sólidos maior do que 10% em peso, por exemplo, de 15 a 30% em peso, maior do que 30% em peso, preferivelmente maior do que 50% em peso, por exemplo, em um conteúdo de sólidos de 65 a 68% em peso, porém também maior do que 70% em peso, por exemplo, em um conteúdo de sólidos de 72 a 80% em peso.

Sem adjuvantes e/ou dispersantes de granulação, a dolomita pode ser preferivelmente dispersa e/ou granulada em um conteúdo de sólidos de até 30% em peso, por exemplo, de 15 a 30% em peso. Em um conteúdo de sólidos maior do que 30% em peso, pode ser melhor efetuar a dispersão e/ou granulação na presença de adjuvantes e/ou dispersantes de granulação.

Pastas fluidas de dolomita com um conteúdo de sólidos baixo, menor do que ou igual a 60% em peso, por exemplo, podem ser preferivelmente concentradas através de meios físicos, por exemplo, por compressão em filtro e/ou centrifugação e/ou termicamente, preferivelmente usando um ou mais dispersantes. Combinações de etapas de concentração mecânica e térmica são especialmente preferidas. A concentração final após as etapas de concentração é preferivelmente maior do que 60% em peso de conteúdo de sólidos, especialmente preferivelmente entre 60% em peso e 78% em peso, por exemplo, $66 \pm 2\%$ em peso.

Por exemplo, adjuvantes e/ou dispersantes de granulação aniônicos podem ser usados como os adjuvantes e/ou dispersantes de granulação, preferivelmente selecionados do grupo compreendendo homo- ou copolímeros de sais de ácido policarboxílico baseados em, por exemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico ou ácido itacônico, acrilamida ou suas misturas. Homopolímeros ou copolímeros do ácido acrílico, tais como aqueles disponíveis da BASF, Ludwigshafen, Allied Colloids, Great Britain ou COATEX, França são especialmente preferidos. O peso molecular P_m de tais produtos está preferivelmente na faixa de 2000 a 150000 g/mol; um P_m de 15000 a 50000 g/mol, por exemplo, de 35000 a 45000

g/mol é especialmente preferido. O peso molecular dos adjuvantes e/ou dispersantes de granulação é selecionado de modo que eles atuem como agentes de partição, ao invés de como ligantes. Os polímeros e/ou copolímeros podem ser neutralizados com cátions monovalentes e/ou polivalentes ou eles podem ter grupos ácidos livres. Cátions monovalentes adequados incluem, por exemplo, sódio, lítio, potássio e/ou amônio. Cátions polivalentes adequados incluem, por exemplo, cátions divalentes tais cálcio, magnésio, estrôncio ou cátions trivalentes, tal como alumínio. Sódio e magnésio são especialmente preferidos. Adjuvantes de granulação e/ou dispersantes, tais como polifosfatos de sódio ou citrato de sódio também podem ser usados para ser vantajosos ou sozinho ou em combinação com os outros.

Especialmente na granulação a seco, os agentes de granulação e/ou dispersantes usados também podem ser selecionados do grupo compreendendo glicóis, poliglicóis, por exemplo, polietilenoglicóis, copolímeros em bloco de óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno ou alcanolaminas, por exemplo, trietanolamina e triisopropanolamina ou uma mistura dos mesmos.

Os dispersantes e/ou adjuvantes de granulação podem ser usados em uma quantidade de cerca de 0,01% em peso até 5% em peso, baseando-se no peso total seco do compósito, por exemplo, na granulação a seco em uma quantidade de cerca de 0,01 até 0,5% em peso, preferivelmente 0,03 a 0,3% em peso, especialmente preferivelmente em uma quantidade de 0,2 a 1 mg/m² de área superficial de nanopartículas, por exemplo, em uma quantidade de 0,3 a 0,7 mg/m² de área superficial de nanopartícula.

Na granulação úmida, os dispersantes e/ou adjuvantes de granulação estão vantajosamente presentes em uma quantidade de cerca de 0,05 a 2,0% em peso, preferivelmente em uma quantidade de 0,3 a 1,5% em peso, por exemplo, de 1% em peso, porém também em uma quantidade de cerca de 0,5 a 0,95% em peso.

Os adjuvantes de granulação e/ou dispersantes suportam a granulação das partículas de dolomita para abaixo da nanofaixa pela redução da viscosidade da pasta fluida e, deste modo, aumentar a mobilidade e o

comprimento de via livre das partículas a serem granuladas e das contas de granulação. Isso também é especialmente vantajoso na formação subsequente do compósito.

A viscosidade da pasta fluida na granulação úmida é preferivelmente menor do que 2500 mPa.s, mais preferivelmente menor do que 1500 mPa.s, particularmente menor do que 1000 mPa.s, ou melhor ainda, menor do que 500 mPa.s e especialmente preferivelmente na faixa de 50 a 500 mPa.s, por exemplo, de 50 a 250 mPa.s, medida em um viscosímetro Brookfield convencional, por exemplo, tipo EV-2+ com um pino de disco de 3 ou 4 e 100 rpm.

Também é possível, durante a granulação e/ou dispersão usar outros aditivos monoméricos ou poliméricos além dos adjuvantes de granulação e/ou dispersantes, por exemplo, copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) ou seus sais sozinhos ou em combinação. A proporção de monômeros do ácido acrílico no copolímero com monômeros de etileno é preferivelmente de 1:4 até 1:50, especial e preferivelmente de 1:4 a 1:10 e, especialmente, de 1:5. Os EAAs preferidos e/ou seus sais são aqueles os quais, na forma não-neutralizada, têm uma viscosidade de fundição de 3000 a 25000 mPa.s, 15000 a 100000 mPa.s, e 50000 a 400000 mPa.s a 200, 170 e 140°C, respectivamente, preferivelmente 3000 a 7000 mPa.s, 15000 a 20000 mPa.s, e 50000 a 100000 mPa.s a 200, 170 e 140°C, respectivamente, e particularmente têm uma viscosidade de fundição de 15000 a 25000 mPa.s, 50000 a 100000 mPa.s, e 300000 a 400000 mPa.s a 200, 170 e 140°C, respectivamente.

Um copolímero EAA com uma viscosidade de fundição de 24300 mPa.s a 200°C, 88300 mPa.s a 170°C e 367000 mPa.s a 140°C é especialmente preferido.

EAAs comercialmente disponíveis que são muito adequados e preferivelmente têm um conteúdo de ácido acrílico de 20% em mol são distribuídos pela BASF, Alemanha, e Dow, EUA, por exemplo.

O uso de copolímeros EAA ou seus sais resulta em uma hidrofobização de parcial a completa dos poros do substrato, por exemplo, do

papel revestido e/ou dos poros do próprio compósito de modo que a umidificação dos poros abertos do papel e/ou do revestimento e/ou do compósito por água seja reduzida, controlada e/ou prevenida.

Se os sais EAA forem usados, eles são parcial ou completamente neutralizados, por exemplo, com aminas, preferivelmente selecionados do grupo compreendendo 2-amino-2-metil-1-propanol, 3-amino-1-propanol, 2-[bis(2-hidroxietil)amino]etanol e/ou íons de metais alcalinos, tais como potássio, lítio e/ou sódio ou suas misturas, preferivelmente sódio. Por exemplo, pelo menos 70% em mol ou pelo menos 95% em mol dos grupos de ácido carboxílico são neutralizados.

EAA's e seus sais podem ser usados em uma quantidade de 0,01% em peso até 10% em peso, baseando-se no peso seco total do compósito, preferivelmente de 0,05 a 5% em peso, mais preferivelmente de 0,1% em peso até 2% em peso, por exemplo, em uma quantidade de 1% em peso.

O compósito da invenção preferivelmente contém, baseando-se no peso seco total do compósito, de 5 a 95% em peso, mais preferivelmente de 20 a 80% em peso, ainda mais preferivelmente de 25 a 75% em peso de partículas de pigmento e/ou partículas de enchimento. O compósito da invenção preferivelmente contém de 95 a 5% em peso, preferivelmente de 80 a 20% em peso, mais preferivelmente de 75 a 25% em peso de partículas de dolomita, baseando-se no peso seco total do compósito.

As partículas de pigmento e/ou partículas de enchimento e a nanodolomita são preferivelmente usadas em uma proporção de 1:20 até 20:1, especialmente em uma proporção de 1:4 até 4:1, mais preferivelmente em uma proporção de 1:3 até 3:1 ou 1:2 até 2:1, porém também em uma proporção de 1:1 baseando-se no peso seco. A proporção em peso de partículas de pigmento e/ou enchimento inorgânico e/ou orgânico em relação à nanodolomita é mais especialmente preferivelmente de 1:3 até 3:1.

O ligante usado no compósito da invenção consiste em um copolímero, compreendendo como monômeros um ou mais ácidos dicarboxílicos e um ou mais monômeros do grupo diaminas, triaminas, dialcanolaminas

ou trialcanolaminas.

Ele facilita a adesão das nanopartículas à superfície das micropartículas.

Preferivelmente ácidos dicarboxílicos C_2 - C_{10} ramificados ou não-ramificados saturados ou insaturados, preferivelmente ácidos dicarboxílicos C_3 - C_9 , ácidos dicarboxílicos C_4 - C_8 , ácidos dicarboxílicos C_5 - C_7 , especialmente ácido adípico são usados como os monômeros de ácido dicarboxílico.

Cadeia linear e ramificada, diaminas e triaminas substituídas e não-substituídas são especialmente adequadas como o segundo monômero do polímero ligante, especialmente N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina. Dialcanolaminas e trialcanolaminas que são preferidas para uso incluem, por exemplo, dietanolamina, N-alquildialcanolaminas, tais como N-metil- e N-etildietanolamina e trietanolamina.

Para controlar e regular o peso molecular, isto é, o comprimento da cadeia, uma ou mais aminas monovalentes, tais como monoalcanolaminas, podem ser usadas durante a policondensação. Monoetanolamina é preferivelmente usada.

Em um aspecto preferido no escopo da presente invenção, um copolímero que também é reticulado com epícloridrina é usado como o ligante.

Em uma modalidade especialmente preferida da presente invenção, um copolímero do ácido adípico com N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina e epícloridrina é usado como o ligante.

O ligante também pode conter outros adjuvantes para a copolimerização ou outros adjuvantes convencionais e aditivos, por exemplo, isocianatos.

Baseando-se no peso seco total do compósito, o ligante está vantajosamente presente em uma quantidade de cerca de 0,1 até cerca de 10% em peso, preferivelmente de cerca de 0,3 até cerca de 5% em peso, especialmente preferivelmente de cerca de 0,5 até cerca de 3% em peso.

Em comparação aos compósitos conhecidos contendo materiais com um alto conteúdo de carbonato de cálcio, tal como mármore, calcário e

giz, o compósito da invenção tem uma estabilidade ácida significativamente melhorada.

Os compósitos de acordo com a invenção têm tal elevada estabilidade ácida em ácidos fracos com um $pK_a > 4$, tal como ácido acético que
5 depois de 1 hora de armazenamento do compósito em ácido 2,5 molares com $pK_a > 4$, a 23°C, de pelo menos 50% em peso, preferivelmente pelo menos 60% em peso, mais preferivelmente pelo menos 70%, porém também mais do que 75% em peso, e depois de 12 horas de armazenamento, de
10 pelo menos 30% em peso, preferivelmente pelo menos 40% em peso, mais preferivelmente pelo menos 45% em peso, porém também maior do que 50% em peso do componente dolomita estando ainda presente.

Outro aspecto dessa invenção é um método para produzir o compósito da invenção, em que as micropartículas do pigmento e/ou as micropartículas do enchimento, a composição de nanodolomita e o ligante são
15 fornecidos e misturados. O ligante aqui é ou adicionado às partículas de pigmento e/ou de enchimento ou à composição de dolomita e a mistura resultante é combinada com o respectivo segundo componente e homogeneizado.

Em um aspecto alternativo, partículas de pigmento e/ou partículas de enchimento são primeiramente misturadas com a composição de dolomita e a mistura reacional resultante é combinada com o ligante e homogeneizada.
20

Entretanto, uma solução ou pasta fluida aquosa do ligante pode também ser fornecida primeiramente com as micropartículas de pigmento e/ou as micropartículas de enchimento sendo adicionadas primeiramente à
25 solução ou pasta fluida aquosa e, a seguir, a composição de nanodolomita sendo adicionada, ou com a composição de nanodolomita sendo adicionada primeiramente e, a seguir, as micropartículas de pigmento e/ou micropartículas de enchimento sendo adicionadas, ou com as micropartículas de pigmento e/ou as micropartículas de enchimento e a composição de nanodolomita
30 sendo adicionada simultaneamente e, a seguir, homogeneizada.

Em princípio, tanto as micropartículas de pigmento e/ou as mi-

cropartículas de enchimento, assim como a composição de nanodolomita podem ser usadas ou secas ou como uma pasta fluida aquosa. Se as micropartículas de pigmento e/ou enchimento e a composição de nanodolomita foram usadas secas, entretanto, água suficiente deve ser usada primeiramente para produzir uma pasta fluida aquosa.

A composição de nanodolomita é geralmente fornecida na forma de uma pasta fluida aquosa, enquanto que as micropartículas de pigmento e/ou as micropartículas de enchimento podem ser usadas na forma sólida ou na forma de uma pasta fluida aquosa. As micropartículas de pigmento e/ou de enchimento inorgânico são geralmente preferivelmente usadas na forma sólida e as partículas de pigmento e/ou enchimento orgânico são geralmente preferivelmente usadas como uma pasta fluida aquosa.

O termo "sólido", conforme aqui utilizado, não é para ser necessariamente entendido como significando "seco". O termo "sólido" deve ser usado para descrever somente a consistência da substância usada, a qual pode ter um conteúdo de umidade considerável. Por exemplo, uma mistura de 80% em peso de micropartículas de pigmento e/ou micropartículas de enchimento inorgânicas com 20% em peso de água pode, ao contrário, ter uma consistência sólida.

O ligante é preferivelmente fornecido na forma de uma pasta fluida aquosa, especial e preferivelmente como uma solução.

Para assegurar uma melhor dispersão, um ou mais dispersantes também podem ser adicionados a cada uma das pastas fluidas ou misturas, exceto para a solução ou pasta fluida ligante, por exemplo, na forma de um pó ou como uma solução aquosa. O(s) dispersante(s) pode(m) ser adicionado(s), por exemplo, depois da adição do ligante à mistura reacional resultante ou antes da adição do ligante ao pigmento e/ou partículas de enchimento ou antes da adição da composição de dolomita ao componente ao qual o ligante é subsequente adicionado ou ao componente que está misturado ali.

Dispersantes vantajosos incluem, por exemplo, sais do ácido poliacrílico tais como sal de sódio, polifosfato de sódio ou copolímeros de

poliacroleína/acrilato.

Além disso, entretanto, dispersantes poliméricos catiônicos e/ou anfotéricos também podem ser adicionados, por exemplo, cloreto de polidialildimetilamônio (PoliDADMAC) ou copolímeros do ácido acrílico com monô-
5 meros catiônicos ou misturas de tais dispersantes. Tais produtos são descritos, por exemplo, em DE 40 18 162, e são disponíveis da companhia Stockhausen GmbH, Krefeld com o nome Prästol, por exemplo.

Esses dispersantes podem ser adicionalmente adicionados ao ligante em uma quantidade de 0,01% em peso até 1% em peso, baseando-
10 se no peso seco total do compósito, preferivelmente em uma quantidade de 0,1% em peso até 0,5% em peso, por exemplo, 0,25% em peso. Eles suportam a adsorção do ligante.

A mistura e a homogeneização da pasta fluida das partículas de pigmento e/ou enchimento e/ou da composição de dolomita incluindo a mis-
15 tura e agitação do ligante podem ser efetuadas com um agitador tipo Pen-draulik, preferivelmente em temperatura ambiente.

É, da mesma forma, possível misturar e homogeneizar as pastas fluidas, particularmente quando as partículas de pigmento e/ou enchimento são primeiramente combinadas com o ligante pelo uso de um misturador de
20 relha. Misturadores de relha funcionam de acordo com o princípio do leito fluidizado mecanicamente produzido. As lâminas da relha giram próximo da parede interna de um tambor cilíndrico horizontal e transportam os componentes da mistura para fora do leito do produto no espaço de mistura aberto. O leito fluidizado mecanicamente produzido assegura um efeito de mistura
25 intenso mesmo com grandes bateladas em um período muito curto de tempo. Cortadores e/ou dispersantes são usados para dispersar torrões quando em operação seca. O equipamento usado é disponibilizado da companhia Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn, Alemanha.

Se a pasta fluida da composição de dolomita não for adicionada
30 até as partículas de pigmento e/ou enchimento serem penetradas com o ligante, isso pode ser efetuado, por exemplo, através de um aparelho de mistura tubular, por exemplo, pelo bombeamento da pasta fluida com a ajuda de

uma bomba centrífuga através do aparelho de mistura tubular e pela introdução contínua da pasta fluida do pigmento pré-tratado e/ou das partículas de enchimento no aparelho de mistura tubular através de um tubo de entrada. Tal aparelho de mistura tubular é disponível, por exemplo, da Ystral GmbH, 5 Ballrechten-Dottingen, Alemanha.

A mistura é efetuada em temperatura ambiente, de cerca de 20 até 25°C. O aquecimento durante o processo de produção, por exemplo, devido à fricção durante o processo de dispersão, não precisa ser neutralizado. Por exemplo, a temperatura durante o processo pode ser geralmente de 10 20°C a 90°C, preferivelmente entre 20°C e 70°C.

Uma combinação de vários sistemas de mistura também pode ser usada.

Os compósitos obtidos pelo processo de produção da invenção podem ser secos de modo que o compósito seja obtido como sólidos, porém 15 eles também podem ser processados adicionalmente como uma pasta fluida e como uma pasta fluida aquosa regenerada do compósito seco, de modo que não somente o compósito da invenção *per se*, porém também a sua pasta fluida aquosa constitua um aspecto da presente invenção.

O conteúdo de água das pastas fluidas do compósito obtido pelo 20 processo de produção da invenção pode ser reduzido, por exemplo, termicamente, por exemplo, com um atomizador ou com um microondas ou em um forno ou mecanicamente, por exemplo, por filtração, de modo que o compósito seja obtido como um sólido seco ou úmido, por exemplo, na forma de uma massa filtrada. Para obter um compósito seco, ele é secado, por exemplo, 25 em um forno a 105 °C até alcançar peso constante.

Aspectos adicionais da presente invenção constituem o uso de possibilidades do compósito seja em um estado sólido, úmido ou seco ou como uma pasta fluida aquosa.

Deste modo, um dos principais usos do compósito ou de uma 30 pasta fluida do mesmo é o seu uso como um enchimento ou pigmento, por exemplo, em papel e/ou como um pigmento de revestimento.

O compósito pode ser usado como um enchimento ou pigmento

para fazer papel ou no acabamento de papel, por exemplo, no revestimento de papel.

5 Ao fazer papel, o compósito é preferivelmente usado em quantidades de 0,5 a 50% em peso, preferivelmente de 1 a 30% em peso, baseando-se no peso total do papel. No acabamento do papel, por exemplo, no revestimento de papel, quantidades preferidas do compósito da invenção de 0,5 a 100 g/m² são usadas, preferivelmente de 2 a 50 g/m², especial e preferivelmente de 5 a 25 g/m² por lado do papel.

10 O compósito também pode ser usado em sistemas de revestimento multiplicadores, por exemplo, no pré-revestimento e/ou no revestimento intermediário e/ou no revestimento do topo e/ou no revestimento individual. Se o compósito for um pré-revestimento e/ou um revestimento intermediário, outra aplicação do revestimento pode ser aplicada nele usando pigmentos convencionais com os quais as pessoas versadas na técnica es-
15 tão familiarizadas. O compósito pode ser usado para papel revestido em um ou em ambos os lados, em cujo caso um ou mais dos revestimentos em um ou em ambos os lados irão conter o compósito.

 O papel, o qual é revestido em um ou em ambos os lados ou é não-revestido, pode ser papel acetinado, assim como papel não-acetinado.

20 Através de uma escolha alvejada do compósito, em relação à sua composição e tamanho, o volume do poro do papel e/ou o revestimento pode também variar pela cobertura e/ou não-cobertura pelas partículas do compósito, por exemplo, aumentado e controlado.

 A composição da invenção também pode ser usada juntamente
25 com outros pigmentos e/ou enchimentos convencionais.

 O assunto da presente invenção, desta forma, também inclui enchimentos ou pigmentos compreendendo um compósito inventivo ou uma pasta fluida do mesmo.

30 Outro aspecto da presente invenção é o uso em tintas ou plásticos, por exemplo, para aumentar a opacidade. Os compósitos aqui compreendendo micropartículas orgânicas esféricas ocas podem, particularmente, também induzir um aumento no efeito de isolamento térmico.

Da mesma forma, os compósitos da invenção também podem ser usados para reduzir o brilho devido à sua estrutura. O termo "brilho" é entendido como se referindo a um lustro formado quando uma superfície é observada em um ângulo muito baixo; isso geralmente tem um efeito muito irritativo no observador. Para reduzir o brilho, um espalhamento muito diverso é requerido, o qual pode ser fornecido pelos compósitos da invenção.

Os compósitos da invenção também podem ser usados em substâncias vedantes, por exemplo, como espessantes ou agentes de controle de viscosidade.

10 Devido à estrutura tipo-plaqueta dos micropigmentos inorgânicos e/ou microenchimentos, tais como talco e/ou mica e as propriedades de superfície da dolomita, o compósito da invenção permite o uso de uma "dolomita tipo plaqueta", por exemplo.

15 Devido à estrutura esférica oca dos micropigmentos orgânicos e/ou enchimentos, tal como contas ocas de poliestireno e as propriedades de superfície da dolomita, a composição da invenção também permite o uso de uma "dolomita leve" em plásticos e tintas, por exemplo, o que pode ser vantajoso na engenharia aeronáutica, por exemplo.

20 Outro aspecto da presente invenção se refere ao uso do compósito da invenção ou de uma pasta fluida sua como um adjuvante de filtração, o qual seja adequado para o uso com líquidos fracamente ácidos, quer sozinhos ou como uma camada de filtro ou em um material veículo natural e/ou sintético, tal como fibras de algodão, fibras de celulose e fibras de poliamida. Devido à estrutura porosa e à baixa segregação dos compósitos, isso produz
25 uma transferência líquida ótima com uma boa retenção de pó de material particulado suspenso ao mesmo tempo.

 O uso dos compósitos da invenção como adjuvantes de filtração, também para meios fracamente ácidos, por um lado, evita e/ou reduz uma diminuição da capacidade muito forte do líquido a ser filtrado pela decompo-
30 sição dos componentes do material adjuvante de filtração e, por outro lado, permite uma filtração rápida e eficiente.

 A presente invenção, deste modo, também se refere a um adju-

vante de filtração compreendendo um compósito da invenção ou uma pasta fluida do mesmo.

Outro aspecto da invenção se refere a um corante de revestimento compreendendo um compósito da invenção.

5 Tal corante de revestimento preferivelmente tem conteúdo de sólidos de 25 a 75% em peso de sólidos, mais preferivelmente de 30 a 70% em peso de sólidos, especial e preferivelmente de 30 a 40% em peso de sólidos. A quantidade de compósito baseada no conteúdo de sólidos totais do corante de revestimento pode ser de 3 a 97% em peso, preferivelmente
10 entre 10 e 90% em peso. Ela é especial e preferivelmente de $85 \pm 10\%$ em peso.

Em vista das excelentes propriedades de ligação dos ligantes da invenção nos compósitos da invenção, especialmente em relação à ligação surpreendentemente boa das nanopartículas da dolomita na superfície de
15 micropartículas, finalmente outro aspecto da invenção envolve o uso de um copolímero compreendendo como monômeros um ou mais ácidos dicarboxílicos e um ou mais monômeros do grupo diaminas, triaminas, dialcanolaminas ou trialcanolaminas para o revestimento pelo menos parcial de partículas de pigmento e/ou enchimento com uma composição compreendendo
20 nanodolomita, tais como aquelas descritas acima. O uso de um copolímero do ácido adípico com N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina e epiclоридrina como o ligante é especialmente preferido.

As figuras descritas abaixo e os exemplos e experimentos servem para ilustrar a presente invenção e não devem restringi-la de qualquer
25 forma.

Descrição das figuras:

As figuras descritas abaixo são micrografias eletrônicas de varredura (SEM) das várias misturas do estado da técnica e compósitos da invenção. As misturas e os compósitos da invenção foram ajustados até uma
30 concentração de 20% em peso em água usando ultratax (misturador rotorparte fixa). Algumas gotas (aproximadamente 100 mg) foram diluídas em 250 mL de água destilada e filtradas através de um filtro de membrana com

poros de 0,2 μm . As preparações obtidas no filtro de membrana, dessa forma, foram crepitadas com ouro e avaliadas em SEM em várias ampliações.

Figura 1 mostra a SEM de uma mistura de micropartículas orgânicas e nanocarbonato de cálcio sem um ligante.

5 Figura 2 mostra a SEM de uma mistura de micropartículas orgânicas e nanodolomita sem um ligante.

Figura 3 mostra a SEM de um compósito conhecido de micropartículas orgânicas, nanocarbonato de cálcio e um ligante.

10 Figura 4 mostra a SEM de um compósito da invenção de micropartículas orgânicas, nanodolomita e um ligante.

Figura 5 mostra a SEM de um compósito da invenção de micropartículas orgânicas, nanodolomita, um ligante e um copolímero EAA.

Figura 6 mostra a SEM de uma mistura de micropartículas inorgânicas e nanodolomita.

15 Figura 7 mostra a SEM de um compósito da invenção de micropartículas inorgânicas, nanodolomita e um ligante.

Figura 8 mostra a SEM de uma combinação de um compósito de micropartícula orgânica da invenção e inorgânica da invenção/nanodolomita.

Exemplos:

20 Produção e descrição de nanopartículas que podem ser usadas de acordo com a presente invenção

A produção de uma composição de nanocarbonato de cálcio conhecida, assim como das composições de nanodolomita adequadas para os compósitos da invenção está descrita abaixo.

25 A seguir, as medições de viscosidade sempre se referem à viscosidade Brookfield, a qual é determinada em um viscosímetro Brookfield tipo EV-2+ com um pino de disco 3 e a 100 rpm em temperatura ambiente ($20 \pm 3^\circ\text{C}$), a não ser que seja indicado de outra forma.

30 A composição de nanocarbonato de cálcio foi granulada continuamente usando mármore do norte da Noruega com um diâmetro equivalente esférico de 45 μm por granulação úmida em um moinho de bolas vertical de atrito de 1500 litros em duas fases usando um total de 0,95% em peso de poliacrilato

de sódio/magnésio com Pm de cerca de 6000 g/mol, baseando-se no peso seco total do nanocarbonato de cálcio como dispersante/adjuvante de granulação, em um conteúdo de sólidos de 75% em peso para produzir a seguinte distribuição de tamanho:

Diâmetro (nm)	Número (N) de partículas em % de N	% em peso
< 200	97,4	34,4
200 – 400	2,0	19,2
400 – 600	0,4	17,9
600 – 800	0,1	11,7
800 – 1000	< 0,1	6,5

- 5 A viscosidade Brookfield da pasta fluida obtida foi de 285 mPa.s.
As contas de granulação que foram usadas, feitas de silicato de zircônio e badeleíta foram de 0,5 a 2 mm de tamanho.

Composição de nanodolomita 1

Etapas a)

- 10 100 Kg de rocha de dolomita do sul da Noruega com um diâmetro de até 10 cm foram quebrados com um moinho de martelo sem a adição de quaisquer aditivos, de modo que foi obtida uma fração da rocha com uma porção de > de 90% em peso das partículas na faixa de 45 µm a 5 mm.

Fração na tela depois do moinho de bolas:	% em peso:
> 5 mm	2
1 – 5 mm	20
500 µm – 1 mm	21
45 – 500 µm	48
< 45 µm	9

- 15 A fração de 45 a 500 µm tinha a seguinte composição mineralógica (XRD):
> de 95% em peso de dolomita,
cerca de 1,5% em peso de quartzo,
cerca de 3% em peso de calcita.

Etapas b)

25 Kg do produto do moinho de martelo foram granulados e classificados para um diâmetro equivalente esférico de 5 μm ($\pm 0,3 \mu\text{m}$) por uma combinação de granulação seca e classificação, usando 1000 ppm de monopropilenoglicol com base em dolomita seca. Como um moinho de bolas, um moinho de bolas "Hosokawa® S. O. 80/32" (distribuído pela companhia HOSOKAWA®) foi usado. Como moinhos de granulação, 100 Kg de Iron-Cylpebs® com um diâmetro médio de 25 foram usados. Na saída do moinho, um classificador tipo Alpine Turboplex® 100 ATP (distribuído pela companhia ALPINE®) foi instalado.

10 Etapa c)

10 Kg do intermediário de dolomita granulado seco obtido com um diâmetro equivalente esférico de 5 μm ($\pm 0,3 \mu\text{m}$) foi continuamente granulado por granulação úmida em um moinho de bolas de atrito de 2 L horizontal recirculante (Dynomill) usando um total de 1,4% em peso, poliacrilato de sódio com um Pm de cerca de 35000 a 40000 g/mol, baseando-se no peso seco total da nanodolomita como dispersante/adjuvante de granulação, em um conteúdo de sólidos de 65,6% em peso para adicionalmente produzir a seguinte distribuição de tamanho:

Diâmetro (nm)	Número (N) de partículas em % de N	% em peso
< 200	97,4	23,7
200 – 400	2,2	14,4
400 – 600	0,6	17,3
600 – 800	0,2	16,4
800 – 1000	< 0,1	12,1

A viscosidade Brookfield da pasta fluida obtida foi de 325 mPa.s.

20 As contas de granulação que foram usadas, feitas de silicato de zircônio e badeleíta, tinham tamanho de 0,5 a 2 mm.

Composição de nanodolomita 2

100 Kg de rocha de dolomita do sul da Noruega foram tratadas conforme descrito acima nas etapas a) e b) para produzir um diâmetro equivalente de 5 μm ($\pm 0,3 \mu\text{m}$).

10 Kg do intermediário de dolomita granulado seco obtido com

- um diâmetro equivalente esférico de 5 μm ($\pm 0,3 \mu\text{m}$) foram, a seguir, continuamente granulados por granulação úmida em um moinho de bolas de atrito de 2 L horizontal recirculante (Dynomill) usando um total de 1,60% em peso de poliacrilato de sódio com um Pm de cerca de 35000 a 40000 g/mol,
- 5 baseando-se no peso seco total da nanodolomita como dispersante/adjuvante de granulação, em um conteúdo de sólidos de 69,4% em peso para produzir a seguinte distribuição de tamanho:

Diâmetro (nm)	Número (N) de partículas em % de N	% em peso
< 200	98,0	33,6
200 – 400	1,5	13,6
400 – 600	0,4	15,3
600 – 800	0,1	14,1
800 – 1000	< 0,1	10,2

A viscosidade Brookfield da pasta fluida obtida depois da produção foi de 1460 mPa.s.

- 10 As contas de granulação que foram usadas, feitas de silicato de zircônio e badeleíta, tinham tamanho de 0,5 a 2 mm.

Descrição das nanopartículas que podem ser usadas de acordo com a invenção

- 15 Micropartículas orgânicas 1: Pasta fluida Ropaque® HP-1055 (Rohm & Haas):

Tamanho de partícula: relativamente uniforme, 1,0 μm .

O tamanho de partícula foi determinado por SEM.

Conteúdo de sólidos: 26,1% em peso (determinado a 120°C, 2 horas em forno).

- 20 Micropartículas orgânicas 2: Pasta fluida Ropaque® AF-1353 (Rohm & Haas):

Tamanho de partícula: 1,3 a 1,4 μm .

O tamanho de partícula foi determinado por SEM.

- 25 Conteúdo de sólidos: 29,0% em peso (determinado a 120°C, 2 horas em forno).

Micropartículas inorgânicas 1: Pasta fluida Finntale C 10, pasta

fluida aquosa (MONDO Minerals, Finlândia):

Tamanho de partículas: 95% em peso < 10 µm.

80% em peso < 5 µm.

45% em peso < 2 µm.

5 O tamanho de partícula foi determinado pelo método de sedimentação usando um Sedigraph 5100, Micromeritics, EUA.

Conteúdo de sólidos: 61,5% em peso (determinado a 120 °C, 2 horas em forno).

10 Micropartículas inorgânicas 2: Pó Finntalc P 05, (MONDO Minerals, Finlândia):

Tamanho de partículas: 96% em peso < 10 µm.

79% em peso < 5 µm.

43% em peso < 2 µm.

15 O tamanho de partícula foi determinado pelo método de sedimentação usando um Sedigraph 5100, Micromeritics, EUA.

Conteúdo de umidade: < 0,5% em peso de água (determinado a 120 °C, 2 horas em forno).

Descrição dos ligantes que podem ser usados de acordo com a presente invenção

20 Ligante

15 ± 0,5% em peso de solução aquosa de um copolímero de ácido adípico com N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina e epicloridrina com as seguintes características:

- Conteúdo de cloro total: cerca de 1,5% em peso.
- 25 - Conteúdo de cloro orgânico: < 0,5% em peso.
- Pm > 1000 g/mol.
- Viscosidade Brookfield da solução aquosa: 80 mPa.s ± 30 mPa.s
- pH 3,0.

30 Tais produtos podem ser produzidos por síntese em duas etapas do modo familiar para as pessoas versadas na técnica para síntese orgânica. A produção ocorre, por exemplo, pela produção de um produto interme-

diário consistindo do produto reacional de dietilenotriamina, monoetanolamina e ácido adípico em água destilada. Em uma segunda reação, o intermediário resultante reage com epícloridrina usando ácido sulfúrico e sorbato de potássio como o catalisador para produzir o produto final, diluída com água até um conteúdo de sólidos de 12 a 20% em peso e o pH é ajustado para pH 3 com mais ácido sulfúrico. Tais copolímeros são vendidos pela companhia Lanxess, Alemanha, e pela companhia Mare na Itália, por exemplo, como Nadavin, por exemplo, Nadavin DHN (15%).

Exemplos

10 **1. Micropartículas orgânicas com nanopartículas inorgânicas**

Experimento comparativo 1: Mistura de partículas orgânicas 1 e composição de nanocarbonato de cálcio:

750 g baseando-se em matéria seca da composição de nanocarbonato de cálcio foram misturados com 250 g baseando-se em matéria seca da pasta fluida de micropartículas orgânicas 1, em um agitador Pen-
draulik com um disco denteado com um diâmetro de 3,5 cm como agitador e uma velocidade de agitação de 7500 rpm em uma temperatura inicial de 22°C por 15 minutos durante a agitação. A temperatura final após a mistura foi de 45°C.

20 A mistura resultante tinha as seguintes características:

- Viscosidade Brookfield medida depois de 5 min/60 min/120 min: 77/79/81 mPa.s.

- pH 8,23.

- Conteúdo de sólidos: 52,22% em peso.

25 Figura 1 mostra claramente que o nanocarbonato de cálcio é segregado das micropartículas orgânicas. Somente uma pequena porção do nanocarbonato de cálcio 75% em peso pode ser vista na SEM.

Um teste de filtro foi efetuado para ilustrar a tendência de segregação e para determinar a velocidade de filtração pela preparação de 200 mL de uma pasta fluida com conteúdo de sólidos de 0,5% em peso da mistura de nanopartícula/micropartícula e filtrar a pasta fluida usando um filtro de membrana com um diâmetro de poro de 0,2 µm (pressão: cerca de 2,5 Kpa

(25 mbar), bomba de sucção de água; temperatura ambiente). O tempo para filtrar 200 mL foi medido. Quando segregação ocorre, nanocarbonato de cálcio passa através dos poros primeiro, porém em um período de tempo uma massa filtrada secundária se forma no filtro da membrana e bloqueia os poros.

Tempo de filtração: > 24 horas (o experimento foi interrompido). Depois de 10 horas, ainda permaneceram 90 mL de pasta fluida a serem filtrados. Nenhum leito secundário permeável foi formado.

O tempo de filtração mostrou claramente a segregação das nanopartículas e das micropartículas.

Experimento comparativo 2: Mistura de 25% em peso das micropartículas orgânicas 1 e 75% em peso da composição de nanodolomita 1:

750 g baseando-se em matéria seca da composição de nanocarbonato de cálcio 1 foram misturados com 250 g baseando-se em matéria seca da pasta fluida de micropartículas orgânicas 1, em um agitador Pen-draulik com um disco denteado com um diâmetro de 3,5 cm como agitador e uma velocidade de agitação de 7500 rpm em uma temperatura inicial de 22°C por 15 minutos durante a agitação. A temperatura final após a mistura foi de 41°C.

A mistura resultante tinha as seguintes características:

- Viscosidade Brookfield medida depois de 5 s/60 s/120 s: 145/150/165 mPa.s.
- pH 9,1.
- Conteúdo de sólidos: 47,6% em peso.

Figura 2 mostra claramente que a nanodolomita é segregada das micropartículas orgânicas. Somente uma pequena porção da nanodolomita 75% em peso pode ser vista na SEM.

Um teste de filtro foi efetuado para ilustrar a tendência de segregação e a formação da camada de filtro secundária pela preparação de 200 mL de uma pasta fluida com conteúdo de sólidos de 0,5% em peso da mistura de nanopartícula/micropartícula e filtração da pasta fluida usando um filtro de membrana com um diâmetro de poro de 0,2 μ m (pressão: cerca de 2,5

Kpa (25 mbar), bomba de sucção de água; temperatura ambiente). O tempo para filtrar 200 mL foi medido. Quando ocorre a segregação, a nanodolomita passa através dos poros primeiro, porém em um período de tempo uma torta de filtro secundária, a qual é quase impermeável, se forma no filtro da membrana e bloqueia os poros.

Tempo de filtração: 14 horas. Nenhum leite secundário permeável foi formado.

O tempo de filtração mostra claramente a segregação das nanopartículas e das micropartículas.

10 Exemplo comparativo 3: Compósito de 25% em peso de micropartículas orgânicas 1 e 75% em peso de composição de nanocarbonato de cálcio e ligante:

2100 g da composição de nanocarbonato de cálcio foram colocados em Pendraulik e 1944,4 g da pasta fluida das micropartículas orgânicas 1 foram agitadas na composição durante 2 minutos. O conteúdo de sólidos foi diluído com água até uma concentração de 50% em peso: 272,7 g de ligante como uma solução aquosa com conteúdo de sólidos de 15,4% em peso foram agitados nessa mistura durante mais 2 minutos e diluídos com água até um conteúdo de sólidos de 35% em peso. A mistura reacional resultante foi submetida ao cisalhamento por 15 minutos, por meio do que depois da metade do tempo de cisalhamento, o pH foi ajustado para 9 com 10% em peso de NaOH e disperso com 0,525% em peso, baseando-se no conteúdo de sólidos totais de uma solução aquosa 42% em peso ativa de um sal de sódio do ácido poliacrílico (Pm: cerca de 4000 g/mol; pH 8,5). O agitador Pendraulik foi equipado com um disco denteado com diâmetro de 3,5 cm e a velocidade de agitação foi de 7500 rpm. A temperatura de partida foi de 21°C e a temperatura final depois do tempo de cisalhamento de 15 minutos foi de 38°C.

30 A pasta fluida do compósito resultante tinha as seguintes características:

- Viscosidade Brookfield medida depois de 5 min/60 min/120 min: 610/580/583 mPa.s.

- pH 9,04.

- Conteúdo de sólidos: 35,1% em peso.

Figura 3 mostra claramente que o nanocarbonato de cálcio não é segregado das micropartículas orgânicas e está na superfície das micropartículas orgânicas. É facilmente visualizado que o volume de poro no experimento 3 foi significativamente aumentado em comparação com aquele no experimento 1.

Um teste de filtro foi efetuado para ilustrar a tendência de segregação pelo preparo de 200 mL de uma pasta fluida com um conteúdo de 0,5% em peso de sólidos da mistura de nanopartícula/micropartícula e filtração da pasta fluida usando um filtro de membrana com um diâmetro de poro de 0,2 μm (pressão: cerca de 2,5 Kpa (25 mbar), bomba de sucção de água; temperatura ambiente). O tempo necessário para filtrar 200 mL foi medido. Quando a segregação ocorre, o nanocarbonato de cálcio primeiramente passa através dos poros, porém em um período de tempo uma torta de filtro secundária se forma no filtro da membrana e bloqueia os poros.

Tempo de filtração: 1,5 hora.

O tempo de filtração mostra claramente que a segregação das nanopartículas e das micropartículas foi significativamente reduzido. Quase não se formou torta de filtro secundária de nanocarbonato de cálcio na membrana de filtração bloqueando os poros. O tempo de filtração foi muito curto devido à estrutura aberta do compósito em comparação com o experimento 1.

Estabilidade ácida no meio levemente ácido:

3 amostras com 4 g cada baseando-se na matéria seca do compósito correspondendo a 3 g de nanocarbonato de cálcio baseando-se em matéria seca, foram armazenadas a 23°C pelo tempo mencionado abaixo, cada uma em 100 mL de ácido acético 2,5 molares. As amostras começaram a efervescer espontaneamente, liberando CO_2 . Depois da filtração, o resíduo foi seco a 105°C por 3 h.

Os seguintes resultados foram obtidos:

Amostra	Tempo de armazenamento antes da filtração [h]	Compósito em peso [g]	Peso de CaCO_3	% de CaCO_3 do CaCO_3 do peso de partida
1	1	1,09	0,095	3,2
2	12	1,03	0,03	1,0
3	80	1,00	< 0,01	< 0,1

O mesmo tipo de filtro de membrana foi usado como para os testes de segregação.

Esse experimento mostra claramente que os compósitos de nanocarbonato de cálcio não são resistentes a ácido.

Experimento 4: Compósito de 25% de micropartículas orgânicas 1 e 75% em peso de composição de nanodolomita 1 e ligante:

700 g da composição de nanodolomita 1 foram colocados em Pendraulik e 566,9 g da pasta fluida das micropartículas orgânicas 1 foram agitados na composição durante 2 minutos. O conteúdo de sólidos foi diluído com água até uma concentração de 50% em peso: 79,5 g de ligante como uma solução aquosa com conteúdo de sólidos de 15,4% em peso foram agitados nessa mistura durante outros 2 minutos e diluídos com água até um conteúdo de sólidos de 35% em peso. A mistura reacional resultante foi submetida ao cisalhamento por 15 minutos, por meio do que depois da metade do tempo de cisalhamento, o pH foi ajustado para 9 com 10% em peso de NaOH e disperso com 0,1% em peso, baseando-se no conteúdo de sólidos totais de uma solução aquosa 42% em peso ativa de um sal de sódio do ácido poliacrílico (Pm: cerca de 4000 g/mol; pH 8,5). O agitador Pendraulik foi equipado com um disco denteado com diâmetro de 8 cm e a velocidade de agitação foi de 7500 rpm. A temperatura de partida foi de 21 °C e a temperatura final depois do tempo de cisalhamento de 15 minutos foi de 39 °C.

A pasta fluida do compósito resultante tinha as seguintes características:

- Viscosidade Brookfield medida depois de 5 s/60 s/120 s:

838/810/805 mPa.s.

- pH 8,9.

- Conteúdo de sólidos: 36,5% em peso.

Figura 4 mostra claramente que a nanodolomita de cálcio não é segregada das micropartículas orgânicas e está na superfície das micropartículas orgânicas.

Um teste de filtro foi efetuado para ilustrar a tendência de segregação pela preparação de 200 mL de uma pasta fluida com um conteúdo de 0,5% em peso de sólidos da mistura de nanopartícula/micropartícula e filtração da pasta fluida usando um filtro de membrana com um diâmetro de poro de 0,2 μm (pressão: cerca de 2,5 Kpa (25 mbar), bomba de sucção de água; temperatura ambiente). O tempo necessário para filtrar 200 mL foi medido.

Tempo de filtração: 0,5 hora.

O tempo de filtração mostra claramente que a segregação das nanopartículas e das micropartículas foi ainda mais baixa do que usando nanocarbonato de sódio. Quase não se formou torta de filtro secundária de nanodolomita na membrana de filtração bloqueando os poros. O tempo de filtração foi muito curto devido à estrutura aberta do compósito em comparação com os experimentos 1, 2 e 3.

Estabilidade ácida no meio levemente ácido:

3 amostras com 4 g cada baseando-se na matéria seca do compósito correspondendo a 3 g de nanodolomita baseando-se em matéria seca, foram armazenadas a 23°C pelo tempo mencionado abaixo, cada uma em 100 mL de ácido acético 2,5 molares. As amostras não apresentaram liberação espontânea de CO_2 e nem efervescência espontânea. Depois da filtração, o resíduo do filtro foi secado a 105°C por 3 h.

Os seguintes resultados foram obtidos:

Amostra	Tempo de armazenamento antes da filtração [h]	Composição em peso [g]	Peso de dolomita	% de dolomita da dolomita do peso de partida
1	1	3,10	2,10	70,1
2	12	2,29	1,29	43,0
3	80	1,25	< 0,25	< 8,3

O mesmo tipo de filtro de membrana foi usado como para os testes de segregação.

Esse experimento mostra claramente que os compósitos de nanodolomita com micropigmento orgânico têm uma alta resistência a ácido e mesmo depois de longos períodos de estocagem em meio ácido por vários dias ainda têm uma estabilidade a ácido significativamente superior do que os compósitos de nanocarbonato de cálcio comparáveis.

Experimento 5: Compósito de 25% em peso de micropartículas orgânicas 2 e 75% em peso de composição de nanodolomita 1, ligante e copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA):

350 g da composição de nanodolomita 1 e 264,1 g da pasta fluida de micropartículas orgânicas 2 foram agitados durante 2 minutos no agitador Pendraulik, tipo LD 50 com disco denteado com um diâmetro de 3 cm. O conteúdo de sólidos foi diluído com água até uma concentração de 50% em peso; 40,8 g de ligante como uma solução aquosa com um conteúdo de sólidos de 15,4% em peso foram agitados nessa mistura durante outros 2 minutos e diluído com água até um conteúdo de sólidos de 35% em peso. A mistura reacional resultante foi submetida ao cisalhamento por 15 minutos com o agitador Pendraulik em uma velocidade de agitação de 2800 rpm, por meio do que depois de metade do tempo de cisalhamento, o pH foi ajustado para 9 com 1,9 g de 10% em peso de NaOH e disperso com 0,1% em peso, baseando-se no conteúdo de sólidos totais de uma solução aquosa 42% em peso ativa de um sal de sódio do ácido poliacrílico (Pm: cerca de 4000 g/mol; pH 8,5). Subseqüentemente, 2% em peso de uma solução de um sal de sódio de um polímero do ácido etilenoacrílico (sal de Na do produto co-

mercialmente disponível Primacor 5980i; 11,75%) foi introduzida sob as mesmas condições de agitação e homogeneizada por 10 minutos. A temperatura de partida foi 21 °C e a temperatura final, depois de um tempo de cisalhamento de 15 minutos, foi de 41 °C.

5 A pasta fluida do compósito resultante tinha as seguintes características:

- Viscosidade Brookfield medida depois de 5 s/60 s/120 s:
244/230/231 mPa.s.

- pH 9,34.

10 - Conteúdo de sólidos: 34,2% em peso.

Figura 5 mostra claramente que a nanodolomita não é segregada das micropartículas orgânicas e está na superfície das micropartículas orgânicas.

Um teste de filtro foi efetuado para ilustrar a tendência de segregação pela preparação de 200 mL de uma pasta fluida com um conteúdo de 0,5% em peso de sólidos da mistura de nanopartícula/micropartícula e filtração da pasta fluida usando um filtro de membrana com um diâmetro de poro de 0,2 µm (pressão: cerca de 2,5 Kpa (25 mbar), bomba de sucção de água; temperatura ambiente). O tempo necessário para filtrar 200 mL foi medido.

20 Tempo de filtração: 2,5 horas.

O tempo de filtração mostra claramente que a segregação das nanopartículas e das micropartículas é baixa. Somente uma massa de filtro secundário pequena de nanodolomita é formada no filtro de membrana bloqueando os poros. O tempo de filtração foi muito curto devido à estrutura aberta do compósito em comparação com os experimentos 1, 2 e 4.

25 Estabilidade ácida no meio levemente ácido:

3 amostras com 4 g cada baseando-se na matéria seca do compósito correspondendo a 3 g de nanodolomita baseando-se em matéria seca, foram armazenadas a 23°C pelo tempo mencionado abaixo, cada uma em 100 mL de ácido acético 2,5 molares. As amostras não apresentaram liberação espontânea de CO₂ e nem efervescência espontânea. Depois da filtração, o resíduo do filtro foi seco a 105°C por 3 h.

Os seguintes resultados foram obtidos:

Amostra	Tempo de armazenamento antes da filtração [h]	Composição em peso [g]	Peso de dolomita	% de dolomita da dolomita do peso de partida
1	1	3,00	2,00	66,7
2	12	2,50	1,50	50,0
3	80	1,70	0,70	23,3

O mesmo tipo de filtro de membrana foi usado como para os testes de segregação.

Esse experimento mostra claramente que os compósitos de nanodolomita com micropigmento orgânico têm uma resistência a ácido muito alta e mesmo depois de longos períodos de estocagem em meio ácido por vários dias ainda têm uma estabilidade a ácido significativamente superior do que os compósitos de nanocarbonato de cálcio comparáveis.

2. Micropartículas inorgânicas com nanopartículas inorgânicas

10 Exemplo Comparativo 6: Mistura de 25% em peso de micropartículas inorgânicas 1 e 75% em peso de composição de nanodolomita 1:

750 g baseando-se em matéria seca da composição de nanocarbonato de cálcio 1 foram misturados com 250 g baseando-se na matéria seca da pasta fluida de micropartículas inorgânicas 1 em um agitador Pen-
draulik com um disco denteado com um diâmetro de 3,5 cm como o agitador
e uma velocidade de agitação de 7500 rpm em uma temperatura de partida
de 22°C por 15 minutos durante a agitação. A temperatura final após a mistura foi de 48°C.

A mistura resultante tinha as seguintes características:

- 20 - Viscosidade Brookfield medida depois de 5 s/60 s/120 s: 160/160/152 mPa.s.
- pH 8,4.
- Conteúdo de sólidos: 64,4% em peso.

Figura 6 mostra claramente que a nanodolomita é segregada das micropartículas inorgânicas. Somente uma pequena porção de 75% em peso de nanodolomita pode ser vista na SEM.

Um teste de filtro foi efetuado para ilustrar a tendência de segregação e para determinar a velocidade de filtração pelo preparo de 200 mL de uma pasta fluida com 0,5% em peso de conteúdo de sólidos da mistura de nanopartícula/micropartícula e pela filtração da pasta fluida usando um filtro
 5 de membrana com um diâmetro de poro de 0,2 μm (pressão: cerca de 2,5 Kpa (25 mbar), bomba de sucção de água: temperatura ambiente). O tempo para filtrar 200 mL foi medido. Quando ocorre a segregação, a nanodolomita passa pelos poros primeiramente, porém em um período de tempo uma massa filtrada secundária se forma no filtro da membrana e bloqueia os po-
 10 ros.

Tempo de filtração: > do que 20 horas (O experimento foi interrompido). Nenhum leito de filtro secundário permeável foi formado.

O tempo de filtração mostra claramente a segregação das nanopartículas e das micropartículas.

15 *Experimento 7: Compósito de 25% em peso de micropartículas inorgânicas 2, 75% em peso de composição de nanodolomita 2 e ligante:*

800 g baseando-se em matéria seca das micropartículas inorgânicas 2 foram colocadas em um misturador de relha, modelo M 5 R, Lödige, Alemanha, e 106,7 g de solução aquosa do ligante foram adicionados em 1
 20 minuto com o agitador funcionando e, a seguir, homogeneizados por outros 10 minutos. O conteúdo de sólidos do intermediário foi de 89% em peso depois da adição do ligante.

800 g da composição de nanodolomita 2 foram colocados em um agitador Pendraulik, tipo LD 50 com um disco denteado com um diâme-
 25 tro de 3 cm e misturados com 85,5 g de água. Depois de um curto tempo de homogeneização de 2 min, 219,6 do intermediário acima com um conteúdo de sólidos de 89% em peso foram adicionados e misturados intensamente por 15 minutos em uma velocidade de agitação de 2800 rpm. A seguir 1,4 g de uma solução aquosa 42% em peso de um sal de sódio de ácido poliacrílico
 30 co (Pm: cerca de 4000 g/mol; pH 8,5) foram adicionados e misturados por mais 5 min.

A pasta fluida do compósito resultante tinha as seguintes características:

- Viscosidade Brookfield medida depois de 5 min/60 min/120 min: 229/224/236 mPa.s.

- pH 9,03.

- Conteúdo de sólidos: 66,6% em peso.

5 Figura 7 mostra claramente que a nanodolomita não é segregada das micropartículas inorgânicas e está na superfície das micropartículas inorgânicas.

Um teste de filtração foi efetuado para ilustrar a tendência de segregação pela preparação de 200 mL de uma pasta fluida com 0,5% em peso de conteúdo de sólidos da mistura de nanopartícula/micropartícula e pela filtração da pasta fluida usando um filtro de membrana com um diâmetro de poro de 0,2 μ m (pressão: cerca de 2,5 Kpa (25 mbar), bomba de sucção de água: temperatura ambiente). O tempo para filtrar 200 mL foi medido.

Tempo de filtração: 2,5 horas.

15 Houve somente muito pouca segregação. O tempo de filtração é curto em comparação com o experimento comparativo 6.

Estabilidade ácida no meio levemente ácido:

3 amostras com 4 g cada baseando-se na matéria seca do composto correspondendo a 3 g de nanodolomita baseando-se em matéria seca, foram armazenadas a 23 °C pelo tempo mencionado abaixo, cada uma em 100 mL de ácido acético 2,5 molares. As amostras não apresentaram liberação espontânea de CO₂ e nem efervescência espontânea. Depois da filtração, o resíduo do filtro foi seco a 105 °C por 3 h.

Os seguintes resultados foram obtidos:

Amostra	Tempo de armazenamento antes da filtração [h]	Composição em peso [g]	Peso de dolomita	% de dolomita da dolomita do peso de partida
1	1	3,30	2,30	76,7
2	12	2,65	1,65	55,0
3	80	1,77	0,77	25,7

25 O mesmo tipo de filtro de membrana foi usado como para os testes de segregação.

Esse experimento mostra claramente que os compostos de na-

nodolomita com micropigmento inorgânico têm uma resistência a ácido muito alta e mesmo depois de longos períodos de estocagem em meio ácido por vários dias ainda têm uma estabilidade a ácido significativamente superior do que os compósitos de nanocarbonato de cálcio comparáveis.

5 **3. Combinação de micropartículas inorgânicas/compósito de nanodolomita e micropartículas orgânicas/compósito de nanodolomita**

Experimento 8. Compósito de 50% em peso do compósito do experimento 4 e 50% em peso do compósito do experimento 7:

10 145 g de produto do experimento 4 (conteúdo de sólidos: 36,5% em peso) e 75 g de produto do experimento 7 (conteúdo de sólidos: 66,6% em peso) são misturados e homogeneizados em um agitador Pendraulik, tipo LD 50 com disco denteado com um diâmetro de 3 cm por 10 min em uma velocidade de agitação de 930 rpm.

15 A pasta fluida do compósito resultante tem as seguintes características:

- Viscosidade Brookfield medida depois de 5 min/60 min/120 min: 613/537/521 mPa.s.

- pH 8,47.

- Conteúdo de sólidos: 45,6% em peso.

20 Figura 8 mostra claramente que a nanodolomita não é nem segregada das micropartículas orgânicas e nem das inorgânicas e está na superfície das micropartículas inorgânicas e orgânicas.

25 Um teste de filtro foi efetuado para ilustrar a tendência de segregação pela preparação de 200 mL de uma pasta fluida com 0,5% em peso de conteúdo de sólidos da mistura de nanopartícula/micropartícula e pela filtração da pasta fluida usando um filtro de membrana com um diâmetro de poro de 0,2 µm (pressão: cerca de 2,5 Kpa (25 mbar), bomba de sucção de água: temperatura ambiente). O tempo requerido para filtrar 200 mL foi medido.

30 Tempo de filtração: 1,0 hora.

Houve somente muito pouca segregação.

REIVINDICAÇÕES

1. Compósito, caracterizado pelo fato de que compreende:
um pigmento inorgânico e/ou orgânico e/ou partículas de enchimento revestidas pelo menos parcialmente com uma composição
5 compreendendo partículas de dolomita e um ligante,
sendo que:
(a) o diâmetro equivalente esférico das partículas de pigmento e/ou enchimento está na faixa micrométrica e o diâmetro equivalente esférico das partículas de dolomita está na faixa nanométrica; e
10 (b) o ligante é um copolímero compreendendo como monômeros um ou mais ácidos dicarboxílicos e um ou mais monômeros do grupo diaminas, triaminas, dialcanolaminas ou trialcanolaminas.
2. Compósito, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as partículas de pigmento e/ou enchimento são partículas
15 inorgânicas, preferivelmente selecionadas do grupo consistindo em talco, mica ou misturas dos mesmos.
3. Compósito, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as partículas de pigmento e/ou enchimento são partículas orgânicas, preferivelmente selecionadas do grupo consistindo de partículas
20 de pigmento e/ou enchimento baseadas em polietilenos, polipropilenos, tereftalatos de polietileno ou poliestirenos.
4. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que as partículas de pigmento e/ou enchimento têm uma estrutura essencialmente esférica, preferivelmente uma
25 estrutura esférica oca ou hemisférica oca ou tipo plaqueta.
5. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o diâmetro equivalente esférico das partículas do pigmento e/ou das partículas do enchimento está essencialmente em uma faixa de mais de 0,2 até 100 μm , por exemplo, em
30 uma faixa de 0,3 até 75 μm , mais preferivelmente em uma faixa de 0,3 até 50 μm , ainda mais preferivelmente em uma faixa de 0,3 até 25 μm , mais preferivelmente em uma faixa de 0,3 até 15 μm , particularmente em uma

faixa de 0,3 até 12 μm .

6. Compósito, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o diâmetro equivalente esférico das partículas do pigmento e/ou das partículas do enchimento orgânico está em uma faixa de mais de 0,2 a 25 μm , preferivelmente de 0,3 até 10 μm , preferivelmente em uma faixa de 0,4 até 1,5 μm , mais preferivelmente em uma faixa de 0,7 até 1,4 μm , e mais preferivelmente em uma faixa de 0,9 até 1,1 μm .

7. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 3 a 6, caracterizado pelo fato de que as partículas do pigmento e/ou as partículas do enchimento são partículas baseadas em poliestireno, preferivelmente na forma de esferas ocas de poliestireno com um diâmetro equivalente esférico de 0,3 até 2 μm , preferivelmente de 0,4 até 1,5 μm , por exemplo, de 1,3 μm até 1,4 μm , especialmente preferivelmente de 0,9 até 1,1 μm , por exemplo, 1 μm .

8. Compósito, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que as partículas do pigmento e/ou das partículas do enchimento são partículas de talco, por meio do que 95 a 98% em peso, por exemplo, 96% em peso das partículas de talco têm um diâmetro equivalente esférico de menos do que 10 μm , 79 a 82% em peso, por exemplo, 80% em peso, têm um diâmetro equivalente esférico menor do que 5 μm e 43 a 46% em peso, por exemplo, 45% em peso têm um diâmetro equivalente esférico menor do que 2 μm .

9. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 até 8, caracterizado pelo fato de que a dolomita preferivelmente é uma rocha de dolomita granulada natural contendo pelo menos 50% em peso, preferivelmente mais de 75% em peso de mineral dolomita, mais preferivelmente mais de 90% em peso, especial e preferivelmente mais de 98% em peso de mineral dolomita.

10. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que 90 a 100%, preferivelmente 92 a 99%, mais preferivelmente 94 a 98%, especialmente preferivelmente 96 a 98%, por exemplo, $97 \pm 0,5\%$ das partículas de dolomita, baseando-se na

quantidade N de partículas de dolomita, têm um diâmetro equivalente esférico menor do que 200 nm, preferivelmente na faixa de 20 a 200 nm ou 50 a 180 nm, preferivelmente menor do que 150 nm, por exemplo, em uma faixa de 70 a 150 nm, mais preferivelmente menor do que 100 nm.

5 11. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a dolomita é granulada até o diâmetro equivalente esférico em uma ou mais etapas de granulação seca ou úmida, preferivelmente duas secas e/ou úmidas, preferivelmente etapas de granulação aquosas.

10 12. Compósito, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que moinhos de bolas, moinhos de placa jateados, moinhos de atrito ou combinações de tais moinhos ou combinações de um ou mais dos tais moinhos com ciclones e telas são usados para a granulação.

15 13. Compósito, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a granulação seca é efetuada em um moinho de bolas, preferivelmente usando bolas de ferro e/ou porcelana com um diâmetro de 0,5 a 10 cm, especialmente preferivelmente cylpebs de ferro com um diâmetro de 2,5 cm e a granulação úmida é efetuada em um moinho de atrito, preferivelmente usando bolas de granulação consistindo em vidro, 20 porcelana e/ou metal, mais preferivelmente consistindo em silicato de zircônio, dióxido de zircônio e/ou badeleíta com um diâmetro de 0,2 a 5 mm, preferivelmente de 0,2 a 2 mm, porém também 0,5 a 5 mm, por exemplo, 0,5 a 2 mm.

25 14. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 13, caracterizado pelo fato de que a dolomita granulada natural é dispersa e/ou granulada na forma de uma pasta fluida aquosa com um conteúdo de sólidos de dolomita maior do que 10% em peso, preferivelmente maior do que 30% em peso, por exemplo, 15 a 30% em peso, mais preferivelmente maior do que 50% em peso, por exemplo, em um 30 conteúdo de sólidos de 65 a 68% em peso, especialmente preferivelmente maior do que 70% em peso, por exemplo, em um conteúdo de sólidos de 72 a 80% em peso.

15. Compósito, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que as pastas fluidas de dolomita com conteúdo de sólidos de $\leq 60\%$ são fisicamente concentradas, por exemplo, por filtração sob pressão e/ou centrifugação e/ou termicamente, particularmente por combinações de etapas de concentração mecânica ou térmica, preferivelmente dispersas na presença de um ou mais dispersantes, até uma concentração final preferivelmente maior do que 60% em peso de conteúdo de sólidos, especialmente preferivelmente entre 60% em peso e 78% em peso, por exemplo, $66 \pm 2\%$ em peso.

16. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 15, caracterizado pelo fato de que a dolomita é dispersa e/ou granulada na presença de um ou mais adjuvantes de granulação e/ou dispersantes.

17. Compósito, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que para a granulação úmida, os adjuvantes de granulação e/ou dispersantes são adjuvantes de granulação e/ou dispersantes aniônicos, preferivelmente selecionados do grupo consistindo em homopolímeros ou copolímeros de sais de ácido policarboxílico baseados, por exemplo, em ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico ou ácido itacônico, acrilamida ou misturas dos mesmos; polifosfatos de sódio, citrato de sódio ou uma mistura dos mesmos.

18. Compósito, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que os homopolímeros ou copolímeros dos sais de ácido policarboxílico são parcialmente ou completamente neutralizados com sódio, lítio, potássio, amônio, cálcio, magnésio, estrôncio e/ou alumínio ou misturas dos mesmos, preferivelmente sódio e magnésio.

19. Compósito, de acordo com a reivindicação 17 ou 18, caracterizado pelo fato de que os dispersantes e/ou adjuvantes de granulação são usados na granulação úmida em uma quantidade de 0,05 até 2% em peso, preferivelmente em uma quantidade de 0,3 até 1,5% em peso, por exemplo, de 1% em peso, especialmente em uma quantidade de 0,5 até 0,95% em peso.

20. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações

11 a 19, caracterizado pelo fato de que a viscosidade da pasta fluida de dolomita na granulação úmida é menor do que 2500 mPa.s, preferivelmente menor do que 1500 mPa.s, mais preferivelmente menor do que 1000 mPa.s, especialmente menor do que 500 mPa.s, especial e preferivelmente na faixa de 50 a 500 mPa.s, por exemplo, na faixa de 50 a 250 mPa.s.

21. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 20, caracterizado pelo fato de que os adjuvantes de granulação e/ou dispersantes na granulação seca são selecionados do grupo compreendendo glicóis, poliglicóis, tais como polietilenoglicóis, copolímeros em bloco de óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno ou alcanolaminas, tais como trietanolamina e triisopropanolamina ou misturas dos mesmos.

22. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 21, caracterizado pelo fato de que os dispersantes e/ou adjuvantes de granulação são usados na granulação em uma quantidade de 0,01% em peso até 5% em peso, baseando-se no peso seco total do compósito, preferivelmente em uma quantidade de 0,01 até 0,5% em peso, particularmente 0,03 a 0,3% em peso.

23. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 22, caracterizado pelo fato de que os dispersantes e/ou adjuvantes de granulação na granulação seca estão presentes em uma quantidade de 0,2 a 1 mg/m² de área superficial de nanopartícula, preferivelmente em uma quantidade de 0,3 a 0,7 mg/m² de área superficial de nanopartícula.

24. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 23, caracterizado pelo fato de que os adjuvantes de granulação e/ou dispersantes são combinados com copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) ou sais dos mesmos durante a granulação e/ou dispersão.

25. Compósito, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que os sais de EAA são parcialmente ou completamente neutralizados com aminas, preferivelmente selecionadas do grupo compreendendo 2-amino-2-metil-1-propanol, 3-amino-1-propanol, 2-[bis(2-hidroxietil)amino]etanol e/ou íons de metais alcalinos tais como potássio, lítio

e/ou sódio ou misturas suas, preferivelmente sódio.

26. Compósito, de acordo com a reivindicação 24 ou 25, caracterizado pelo fato de que EAA e os seus sais são usados em uma quantidade de 0,01% em peso até 10% em peso, baseando-se no peso seco
5 total do compósito, particularmente em uma quantidade de 0,05% em peso até 5% em peso, preferivelmente em uma quantidade de 0,1% em peso até 2% em peso, por exemplo, em uma quantidade de 1% em peso.

27. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 26, caracterizado pelo fato de que ele contém de 5 a 95% em peso,
10 preferivelmente de 20 a 80% em peso, mais preferivelmente de 25 a 75% em peso de partículas de pigmento e/ou partículas de enchimento, baseando-se no peso seco total do compósito.

28. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 27, caracterizado pelo fato de que ele contém de 95 a 5% em peso,
15 preferivelmente de 80 a 20% em peso, mais preferivelmente de 75 a 25% em peso de partículas de dolomita, baseado no peso seco total do compósito.

29. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 28, caracterizado pelo fato de que as partículas de pigmento e/ou as
20 partículas de enchimento e a dolomita estão presentes em uma proporção de preferivelmente 1:20 até 20:1, especialmente em uma proporção de 1:4 até 4:1, mais preferivelmente em uma proporção de 1:3 até 3:1 ou 1:2 até 2:1, especialmente em uma proporção de 1:1 ou 1:3, baseado no peso seco.

30. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 29, caracterizado pelo fato de que ácidos dicarboxílicos C_2 a C_{10}
25 ramificados ou não-ramificados saturados ou insaturados, preferivelmente ácidos dicarboxílicos C_3 a C_9 , ácidos dicarboxílicos C_4 a C_8 , ácidos dicarboxílicos C_5 a C_7 , especialmente ácido adípico são usados como os monômeros de ácido dicarboxílico do ligante.

30 31. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 30, caracterizado pelo fato de que diaminas e triaminas substituídas e não-substituídas, de cadeia linear e ramificada, especialmente N-(2-

aminoetil)-1,2-etanodiamina são usadas como os monômeros de diamina e triamina do ligante, e dietanolamina, N-alquildialcanolaminas tais como N-metil- e N-etildietanolamina e trietanolamina são usadas como os monômeros de dialcanolamina e trialcanolamina do ligante.

5 32. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 31, caracterizado pelo fato de que o copolímero usado como o ligante é reticulado com epícloridrina.

 33. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 32, caracterizado pelo fato de que o ligante é um copolímero de ácido adípico com N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina e epícloridrina.

10 34. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 33, caracterizado pelo fato de que ele contém 0,1 até 10% em peso, preferivelmente de 0,3 até 5% em peso, especialmente preferivelmente de 0,5 até 3% em peso de ligante, baseado no peso seco total do compósito.

15 35. Compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 34, caracterizado pelo fato de que ele contém tal alta estabilidade de ácido em ácidos fracos com um $pK_a > 4$, tal como ácido acético que depois de 1 hora de armazenamento do compósito em ácido 2,5 molares contendo um $pK_a > 4$, a 23 °C, de pelo menos 50% em peso, preferivelmente pelo menos 60% em peso, mais preferivelmente pelo menos 70% em peso, porém também mais do que 75% em peso, e depois de 12 horas de armazenamento, de pelo menos 30% em peso, preferivelmente pelo menos 40% em peso, mais preferivelmente pelo menos 45% em peso, porém também mais do que 50% em peso do componente dolomita estando ainda

20 presente.

25

 36. Método para produzir um compósito, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 35, caracterizado pelo fato de que compreendendo as etapas de:

 (a) proporcionar o pigmento e/ou as micropartículas de enchimento;

 (b) proporcionar a composição de nanodolomita;

 (c) proporcionar o ligante;

30

(d) misturar o pigmento e/ou as partículas de enchimento e a composição de dolomita de (a) e (b),

sendo que o ligante é adicionado às partículas de pigmento e/ou de enchimento de (a) ou à composição de dolomita de (b) antes da etapa
5 (d), e a mistura reacional resultante é homogeneizada.

37. Método para produzir um compósito, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 35, caracterizado pelo fato de que compreendendo as etapas de:

(a) proporcionar o pigmento e/ou as micropartículas de
10 enchimento;

(b) proporcionar a composição de nanodolomita;

(c) proporcionar o ligante;

(d) misturar o pigmento e/ou as partículas de enchimento e a composição de dolomita de (a) e (b),

15 sendo que o ligante é adicionado à mistura de partículas de pigmento e/ou de enchimento de (a) e à composição de dolomita de (b) depois da etapa (d), e a mistura reacional resultante é homogeneizada.

38. Método para produzir um compósito, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 35, caracterizado pelo fato de que
20 compreende as etapas de:

(a) proporcionar o pigmento e/ou as micropartículas de enchimento;

(b) proporcionar a composição de nanodolomita;

(c) proporcionar o ligante;

25 (d) adicionar o pigmento e/ou as partículas de enchimento e a composição de dolomita de (a) e (b) ao ligante de (c),

sendo que o pigmento e/ou as partículas de enchimento são adicionados ao ligante antes, depois ou juntamente com a composição de dolomita, misturados com ela, e a mistura reacional resultante é
30 homogeneizada.

39. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 38, caracterizado pelo fato de que a composição de nanodolomita é

fornecida na forma de uma pasta fluida aquosa.

40. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 39, caracterizado pelo fato de que as micropartículas de pigmento e/ou as micropartículas de enchimento são fornecidas na forma sólida ou na forma de uma pasta fluida aquosa.

41. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 40, caracterizado pelo fato de que as micropartículas de pigmento e/ou enchimento inorgânico são fornecidas na forma sólida.

42. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 40, caracterizado pelo fato de que as micropartículas de pigmento e/ou enchimento orgânico são fornecidas como uma pasta fluida aquosa.

43. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 42, caracterizado pelo fato de que o ligante é fornecido na forma de uma pasta fluida aquosa ou de uma solução.

44. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 43, caracterizado pelo fato de que depois da adição do ligante à mistura reacional resultante, um ou mais dispersantes são adicionados.

45. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 43, caracterizado pelo fato de que um ou mais dispersantes são adicionados antes da adição do ligante às partículas de pigmento e/ou enchimento de (a) ou à composição de dolomita de (b).

46. Método, de acordo com a reivindicação 44 ou 45, caracterizado pelo fato de que os dispersantes são selecionados do grupo consistindo em sais do ácido poliacrílico, tais como o sal de sódio, sal de polifosfato ou copolímeros de poliacroleína/acrilato; dispersantes catiônicos e/ou anfotéricos poliméricos, por exemplo, cloreto de polidialildimetilamônio (PoliDADMAC) ou copolímeros de ácido acrílico com monômeros catiônicos ou misturas de tais dispersantes.

47. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44 a 46, caracterizado pelo fato de que os dispersantes são adicionados em uma quantidade de 0,01% em peso até 1% em peso, baseados no peso seco total do compósito, preferivelmente em uma quantidade de 0,1% em peso

até 0,5% em peso, por exemplo, de 0,25% em peso.

48. Pasta fluida aquosa, caracterizada pelo fato de que ela compreende um compósito, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 35.

5 49. Uso de um compósito, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 35, ou de uma pasta fluida, como definida na reivindicação 48, caracterizado pelo fato de que é como um enchimento ou pigmento.

10 50. Uso, de acordo com a reivindicação 49, caracterizado pelo fato de que o compósito ou a pasta fluida é usado para fazer papel, preferivelmente em quantidades de 0,5 a 50% em peso, preferivelmente de 1 a 30% em peso, baseada no peso total do papel, e é usada no acabamento do papel, por exemplo, no revestimento de papel, preferivelmente em quantidades de 0,5 a 100 g/m² preferivelmente de 2 a 50 g/m²,
15 especialmente preferivelmente de 5 a 25 g/m² por lado do papel.

51. Uso, de acordo com a reivindicação 49 ou 50, caracterizado pelo fato de que o compósito ou a pasta fluida é usado no pré-revestimento, no revestimento intermediário, no revestimento do topo e/ou no revestimento individual, e o papel é revestido em um e/ou em ambos os lados e um ou
20 mais dos revestimentos contém o compósito em um ou em ambos os lados.

52. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 49 a 51, caracterizado pelo fato de que o compósito ou a pasta fluida é usada em papel acetinado ou não-acetinado.

53. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 49 a 52, caracterizado pelo fato de que o compósito é usado para modificar ou
25 controlar o volume do poro do papel ou do revestimento.

54. Uso de um compósito, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 35, ou de uma pasta fluida, como definida na reivindicação 48, caracterizado pelo fato de que é em tintas, plásticos ou em
30 compósitos de vedação. 55. Uso de um compósito, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 35, ou de uma pasta fluida, como definida na reivindicação 48, caracterizado pelo fato de que é como um

adjuvante de filtração na forma de uma camada de filtro, opcionalmente em um material veículo natural e/ou sintético tal como algodão, celulose e fibras de poliamida.

56. Adjuvante de filtração, caracterizado pelo fato de que
5 compreende um compósito, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 35, ou uma pasta fluida, como definida na reivindicação 48.

57. Enchimento, caracterizado pelo fato de que compreende um compósito, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 35, ou
10 uma pasta fluida, como definida na reivindicação 48.

58. Pigmento, caracterizado pelo fato de que compreende um compósito, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 35, ou uma pasta fluida, como definida na reivindicação 48.

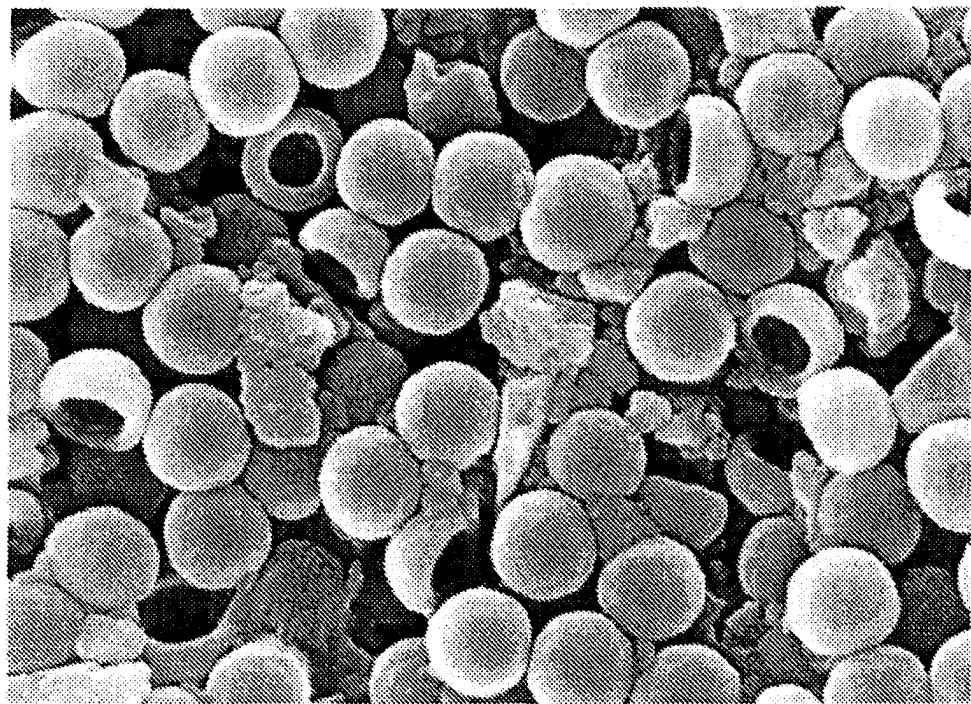
59. Corante de revestimento, caracterizado pelo fato de que
15 compreende um compósito, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 35, ou uma pasta fluida, como definida na reivindicação 48, sendo que preferencialmente apresenta um conteúdo de sólidos de 25 a 75% em peso de sólidos, mais preferivelmente de 30 a 70% em peso, especialmente preferivelmente de 30 a 40% em peso de sólidos, e/ou a
20 quantidade de compósitos baseada no conteúdo de sólidos totais no corante do revestimento, é de 3 a 97% em peso, preferivelmente de 10 a 90% em peso, especial e preferivelmente de $85 \pm 10\%$ em peso.

60. Uso de um copolímero, que compreende como monômeros um ou mais ácidos dicarboxílicos e um ou mais monômeros do grupo
25 diaminas, triaminas, dialcanolaminas ou trialcanolaminas, caracterizado pelo fato de que é para pelo menos o revestimento parcial de pigmento inorgânico e/ou orgânico e/ou partículas de enchimento com um diâmetro equivalente esférico na faixa micrométrica com uma composição compreendendo partículas de dolomita com um diâmetro equivalente
30 esférico na faixa nanométrica.

61. Uso, de acordo com a reivindicação 60, caracterizado pelo fato de que o copolímero compreende, como monômeros, ácido adípico, N-

(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina e epicloridrina.

Fig. 1



10000x 30kV 10mm fp06_06316 |— 2 µm —|

Imagep06_06316: 41140 / 35

Fig. 2

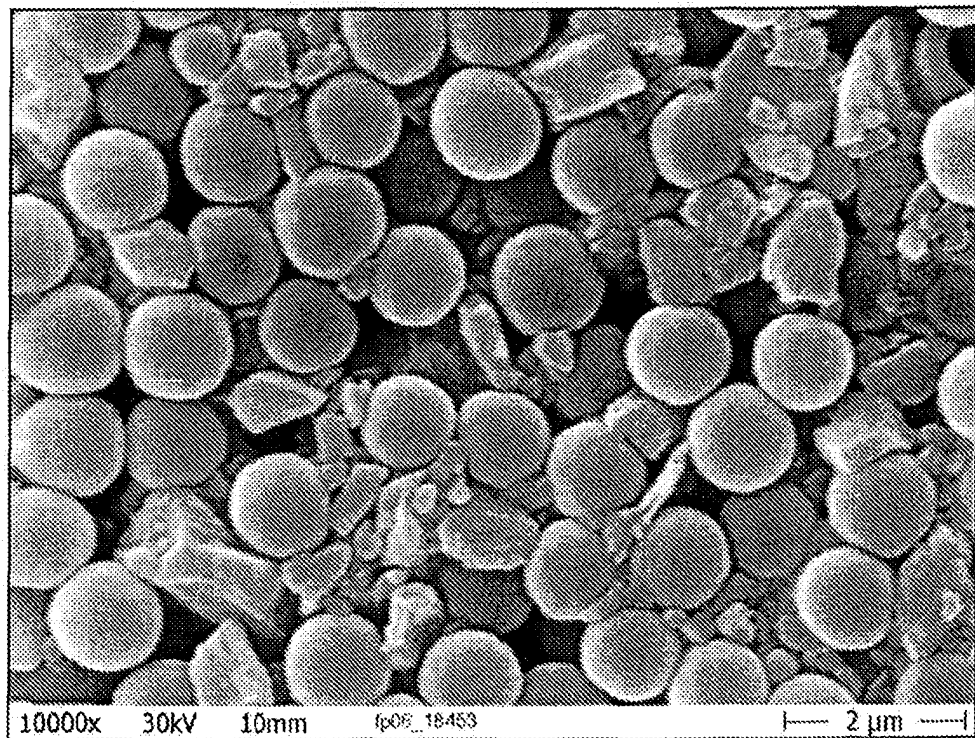


Fig. 3

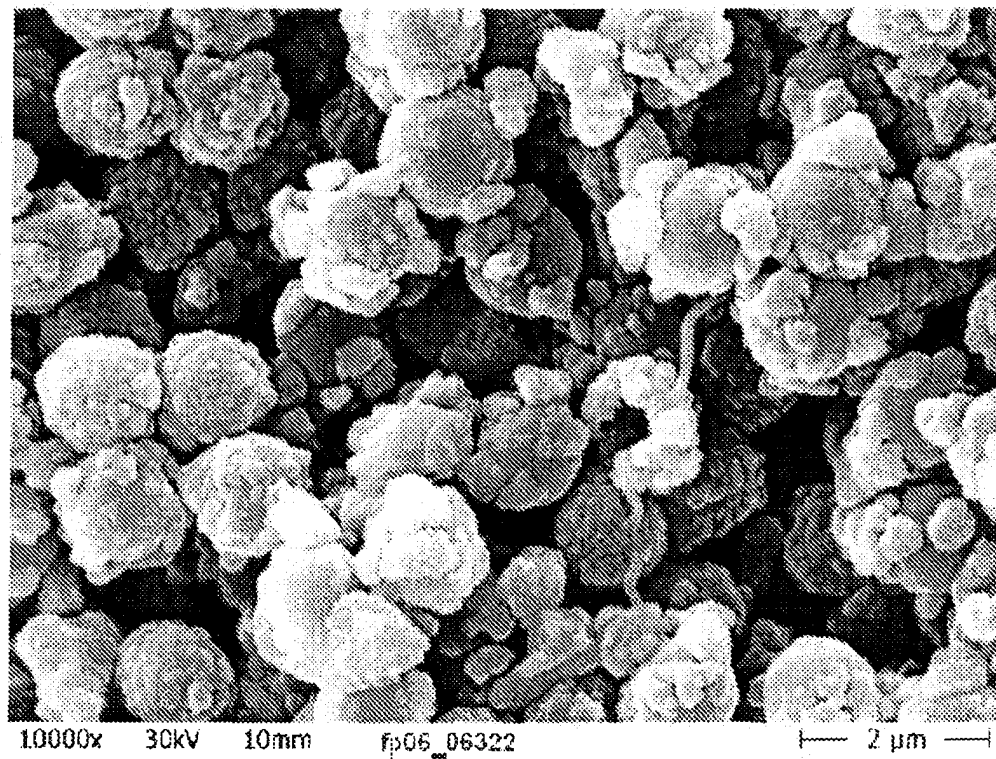


Image fp06 06322: 41140 / 36

Fig. 4

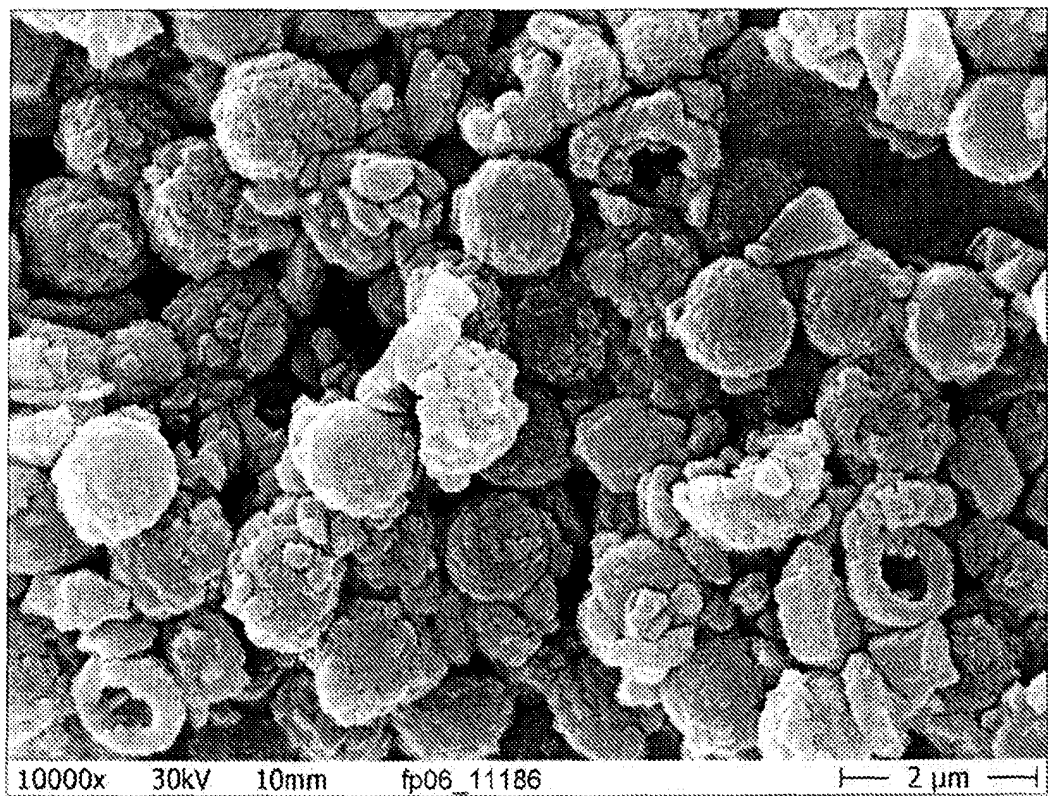


Fig. 5

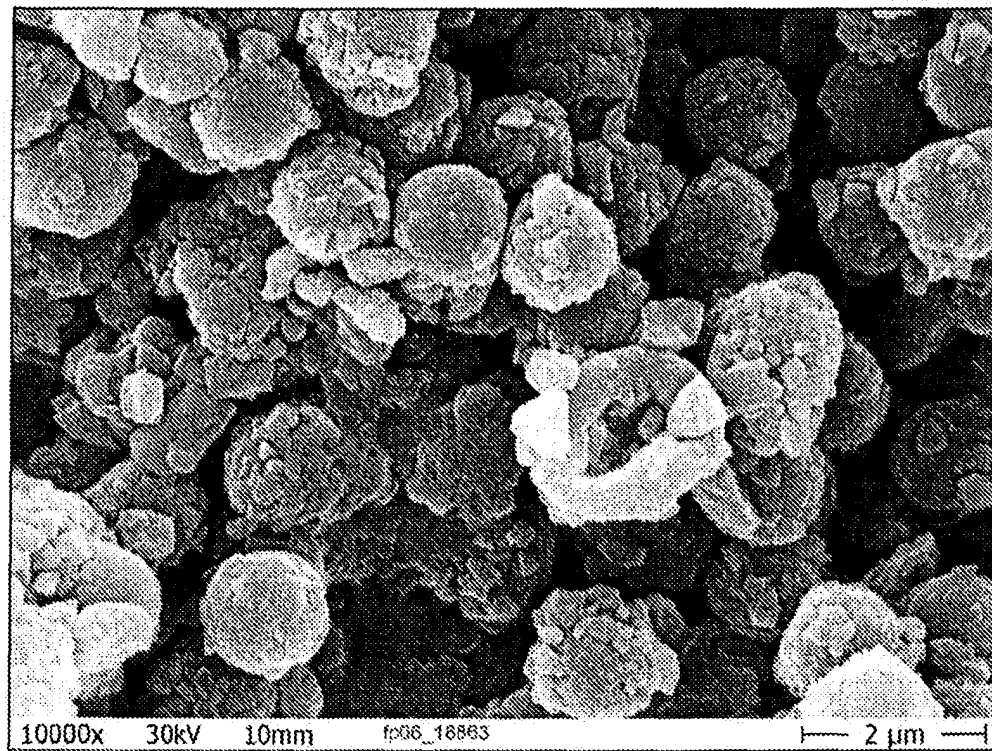


Fig. 6

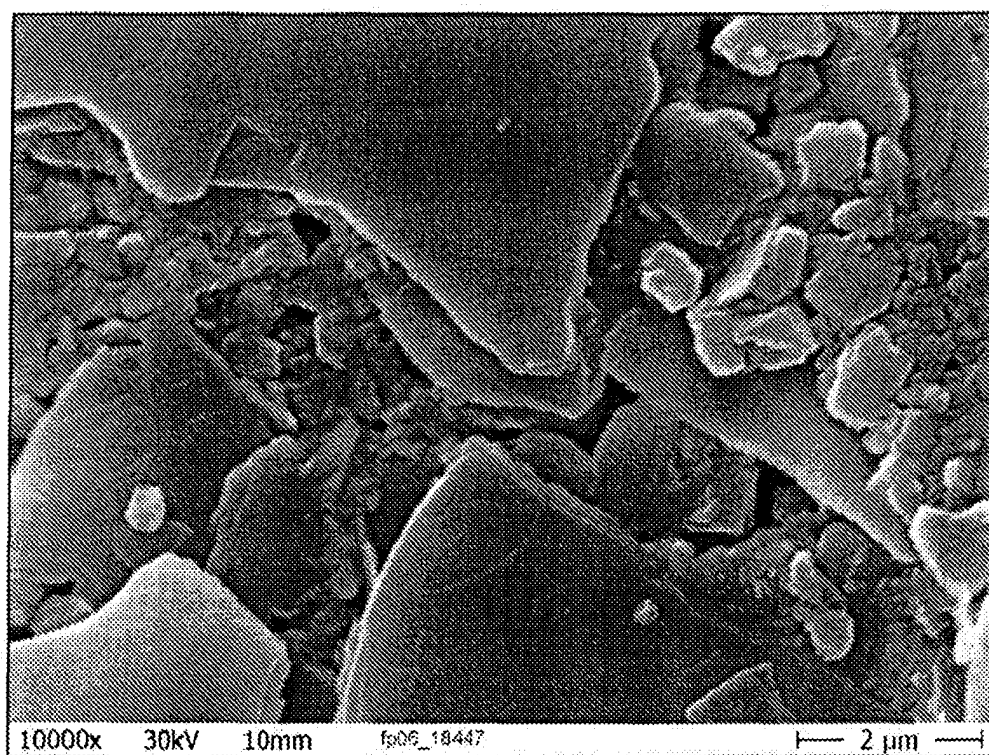


Fig. 7

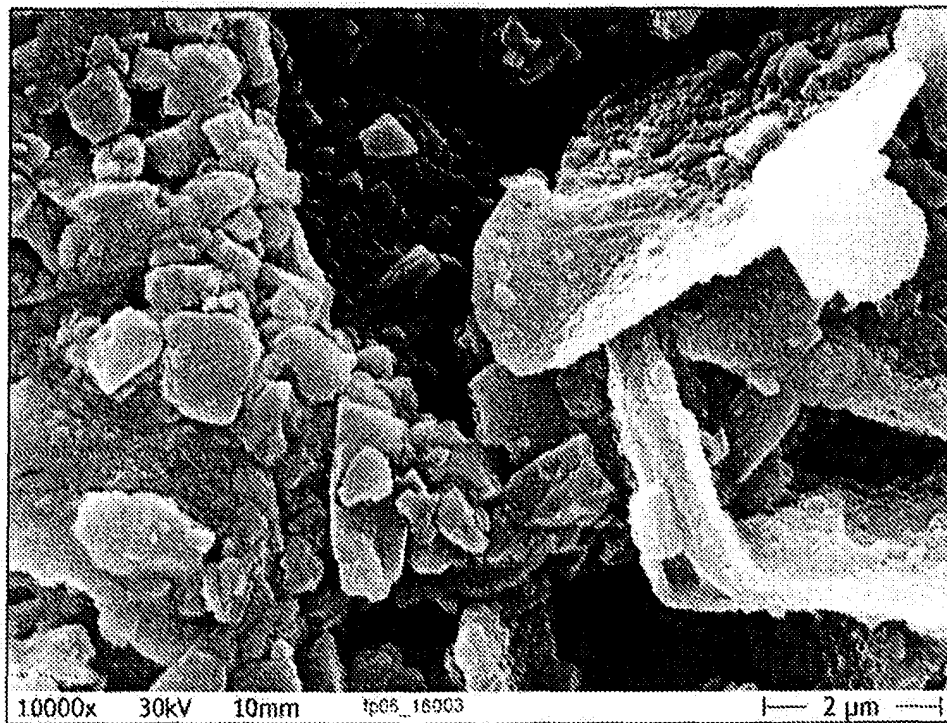


Fig. 8

