



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

(11) PI 0715534-4 B1

(22) Data do Depósito: 23/07/2007

(45) Data de Concessão: 08/11/2016



(54) Título: PARTÍCULA NA FORMA DE UMA GOTÍCULA ENCAPSULADA, PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PARTÍCULAS, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO AQUOSA, USO DE UMA DISPERSÃO POLIMÉRICA OU DE UMA DISPERSÃO POLIMÉRICA, E, SUBSTRATO

(51) Int.Cl.: B01J 13/02; C08F 222/08; C08F 2/44; C09D 5/02; D21H 21/16

(30) Prioridade Unionista: 31/07/2006 EP 06015867.2

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

(72) Inventor(es): HENK JAN FRANS VAN DEN ABBEELE

“PARTÍCULA NA FORMA DE UMA GOTÍCULA ENCAPSULADA, PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PARTÍCULAS, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO AQUOSA, USO DE UMA DISPERSÃO POLIMÉRICA OU DE UMA DISPERSÃO POLIMÉRICA, E, SUBSTRATO”

5 A invenção diz respeito a uma partícula na forma de uma gotícula encapsulada que compreende um material de núcleo e um material de casca que circunda o material de núcleo e deve ser usado no tratamento de substratos.

10 Tais partículas são conhecidas e são usadas em muitas aplicações diferentes.

 Em diversas aplicações estes tipos de partículas são aplicadas à superfície de um outro corpo a fim de ter um revestimento completo ou parcial da superfície daquele corpo. Os exemplos de tais aplicações são tratamento de papel, papelão, plástico, vidro, metais, pele, cabelo, unhas, 15 couro, madeira, pedra, a fim de melhorar suas características de superfície.

 A aplicação pode ser usualmente realizada por máquinas de revestimento, técnicas de impressão, pulverização, esfregação, imersão e assim por diante. Em um lote de tratamento de aplicações de substratos, tais como revestimento podem ser apenas realizados a partir de uma fase aquosa. 20 Os exemplos de tais aplicações são revestimentos de aplicação na indústria do papel ou aplicação de formulações e cosmético na pele. No último exemplo é recomendado limitar a quantidade de solvente a fim de evitar a secagem da pele. Em um lote de outras aplicações, o uso de solventes orgânicos é limitado ou proibido por causa de problemas de segurança e aspectos ambientais. É 25 uma vantagem que durante a aplicação do revestimento as partículas são colocadas em suspensão ou dispersadas em um líquido aquoso e que após a aplicação do revestimento a um substrato e remoção do líquido, o revestimento não é mais dissolúvel em água, desse modo, melhorando a estabilidade e a aderência do revestimento.

Na formulação carregada por água, um aglutinante pode estar presente para melhorar a coesão das partículas e a adesão ao substrato.

Em diversas aplicações em que as partículas necessitam ser aplicadas ao substrato, estas partículas não são solúveis em água. Por aquela
5 razão, as emulsões ou dispersões são preparadas a partir destas partículas, que subseqüentemente podem ser aplicadas aos substratos. Neste tipo de aplicações é comumente requerido usar tensoativos a fim de obter uma suspensão estável de dispersão. Os tensoativos, entretanto tem diversos efeitos negativos possíveis para o processo ou nos revestimentos obtidos.

Os substratos revestidos com partículas tem uma sensibilidade
10 a água mais alta quando estas partículas são dispersadas com tensoativos. Devido à hidrofiliçidade mais alta, as propriedades de barreira contra água são limitadas. É bem conhecido que as tintas carregadas com água freqüentemente falham na proteção dos substratos. Enquanto os revestimentos
15 feitos destas tintas permanecem intactos, os substratos são afetados pela umidade que penetrou através dos revestimentos.

O aumento de hidrofobicidade é freqüentemente muito desejável. Na indústria do papel, este melhora a manutenção do revestimento quando uma camada de revestimento carregada com água é aplicada ou esta
20 melhora a absorção de tinta quando a impressão de off-set é aplicada. Na indústria cosmética, a hidrofobicidade mais alta dos materiais aplicados resultarão em uma durabilidade mais alta. Os ingrediente ativos não serão lavados facilmente. A proteção solar, em particular não deve ser enxaguada pelo nado.

Além disso, quando realiza-se a dispersão de partículas, estas
25 partículas são freqüentemente aglomerados de partículas mais finas e é difícil conseguir uma dispersão daquelas partículas finas, mesmo após a trituração das partículas mais grosseiras. Também, a distribuição de partículas é muito ampla. Um outro resultado quando começa-se com partículas para realizar

uma dispersão de água pode ser o teor de sólido limitado das partículas na formulação. A presença de tensoativos na fase aquosa também pode resultar em uma diminuição de coesividade e adesividade das partículas quando aplicadas a um produto ou substrato.

5 Em vista dos problemas mencionados acima, a criação de uma dispersão aquosa de um teor de sólido alto de partículas finas sem usar dispersantes é vantajosa, especialmente quando as partículas podem encapsular alguns dos ingredientes desejados no material de núcleo da partícula.

10 A técnica desta invenção permite que os materiais não solúveis em água podem ser feitos carregados em água. Os exemplos de tais materiais não solúveis em água são óleos de parafina, ceras, óleos de vaselina, voláteis brancos, éteres de petróleo, poliolefinas, siliconas, óleos vegetais, alcanos, óleo epoxidados, ingredientes contendo alquila longos. Estes materiais
15 hidrofóbicos ainda podem conter ingrediente ativos, tais como, por exemplo, pigmentos, clareadores ópticos ou absorvedores de UV.

Os requerimentos básicos para as partículas a fim de ter um uso otimizado em sua aplicação final são, um teor de sólido alto, nenhum uso de tensoativos, formando uma dispersão estável (preferivelmente mais do que
20 dois meses em temperatura ambiente), preferivelmente, as partículas transparentes e resistência a corte alto e/ou pressão. Com respeito à transparência pode ser suficiente que a partícula é transparente se o tamanho de partícula estiver abaixo de 300 nm.

A vantagem de ter partículas com um núcleo e uma casca é
25 que estas partículas podem ter características que não podem ser obtidas por um componente simples.

Estes e outros objetivos da invenção são obtidas por meio de uma partícula do tipo mencionado acima em que o material de casca contém grupos maleimida. Em princípio, estes grupos são grupos succinimida, mas

como estes são usualmente derivados de grupos de anidrido maleico, estes são denominados maleimidas.

Preferivelmente o material de casca é um copolímero de grupos maleimida que é derivado de um copolímero de um anidrido cíclico e unidades de monômero vinílico. Preferivelmente, o anidrido cíclico é pelo menos 75% em mol convertido em sua forma de maleimida (succinimida), mais preferivelmente pelo menos 90% em mol.

Os monômeros anidridos cíclicos adequados para preparar o copolímero são, por exemplo, anidridos carboxílicos α - β insaturados, tais como anidridos dicarboxílicos, tais como anidrido maleico e anidrido citracônico, anidrido itacônico e misturas dos mesmos. Preferivelmente, o copolímero contém unidades monoméricas de anidrido maleico.

Os monômeros vinílicos adequados para o uso no copolímero incluem monômeros aromáticos de vinila (tais como estireno, α -metil estireno, vinil tolueno e indeno), hidrocarbonetos mono-olefínicos insaturados (tal como etileno, propileno e isobutileno), ácido itacônico e seus ésteres, ésteres carboxílicos α - β -insaturados (tais como ésteres de acrilato (como acrilato de etila, acrilato de butila e acrilato de 2-etilexila), ésteres de metacrilato (como metacrilato de metila, metacrilato de etila e metacrilato de 2-hidroxietila) e diésteres de maleato (como maleato de dioctila)), olefinas halogenadas (tais como cloreto de vinila e cloreto de vinilideno) e misturas dos mesmos. Preferivelmente, o copolímero contém estireno ou um α -metil estireno já comercialmente disponível, embora a presença de unidades de monômero de estireno seja mais preferida.

Um copolímero contendo unidades monoméricas de vinila e unidades monoméricas de anidrido pode ser sintetizado de acordo com os processos bem conhecidos pela pessoa habilitada na técnica, tal como, por exemplo, o processo descrito em Hanson and Zimmerman, Ind. Eng. Chem. Vol. 49, nr. 11 (1957), p. 1803-1807.

Preferivelmente, uso é feito de um copolímero em que o teor monomérico de anidrido varia entre 5 e 50% em mol, mais preferivelmente entre 5 e 43% em mol.

5 O peso molecular deste copolímero é preferivelmente menor do que 500.000, mais preferivelmente menor do que 200.000 g/mol ou menor do que 150.000 g/mol. Ideal, o peso molecular do copolímero de partida está entre aproximadamente 20.000 e 80000g/mol como este segue obtendo a denominada dispersão monodispersa com uma distribuição do tamanho de partícula restrita entre 50 e 150 nm.

10 De acordo com uma característica da invenção, o tamanho de partícula é menor do que 300 nm e o tamanho de partícula médio é menor do que 200 nm. É uma vantagem de uma tal partícula que esta seja transparente e, portanto, útil para ser usada com o material de núcleo corante, tal como tipicamente, para ser suada em aplicação de tinta e jato de tinta ou aplicações
15 cosméticas, tais como, por exemplo, corante de cabelo ou pele. Este ainda pode ajudar a melhorar o brilho dos substratos porosos.

Em uma forma de realização preferida da invenção a casca é feita de um material tendo uma Tg de pelo menos 120°C. Isto torna a cápsula resistente contra corte alto, pressão e temperatura.

20 Como explicado acima, as partículas podem ser usadas, tais como, caso no qual o material de núcleo deve ser um material inerte. Em algumas aplicações, entretanto, pode ser uma vantagem se o material de núcleo contém um outro ingrediente ativo, tal como ingredientes fornecendo clareadores ópticos, pigmentos, opacificadores, composições absorvedoras de UV ou agente
25 repelentes. A razão entre o material de núcleo e o ingrediente ativo pode estar entre 100000: 1 a 1: 10, preferivelmente entre 10000: 1 a 1: 1.

Pode ser que o material de núcleo também atue como um ingrediente ativo; por exemplo, tendo características absorvedoras de UV.

Preferivelmente, os ingrediente ativos tem uma afinidade com

o material de núcleo. Esta afinidade também pode ser parcial, por exemplo, no caso de polímeros tendo porções hidrofóbicas e hidrofílicas.

Uma característica geral quando adiciona-se estes ingredientes ativos durante o processo de encapsulação é que estes componentes estão
5 sendo muito homogeneamente distribuído sobre as partículas.

Os exemplos de ingrediente ativos são pigmentos, por exemplo, pigmentos solúveis oleosos que são freqüentemente usados na impressão de offset. Também, os pigmentos com uma afinidade parcial com óleos são adequados.

10 Outros exemplos são clareadores ópticos como, por exemplo, estilbeno e derivados de estilbeno. Os clareadores ópticos que são adaptados para serem usados poliolefinas também são adequados para esta invenção.

Em uma forma de realização preferida da invenção, a preparação das partículas núcleo-casca é realizada na presença de metais,
15 pigmentos inorgânicos e orgânicos. Neste caso, freqüentemente, uma miniaturização dos metais ou pigmentos acontece, levando a dispersões muito estáveis. Os exemplos de pigmentos orgânicos são dióxido de titânio, carbonato de cálcio, talco, gipsita, óxidos de ferro, argila, caulina. Os exemplos de pigmentos orgânicos são negro de fumo, nanotubos de carbono
20 os pigmentos clássicos que são usados para colorir os materiais. Os exemplos de metais que podem ser usados são alumínio, zinco, ferro, ouro, prata, platina e cobre.

A miniaturização dos pigmentos ou dos metais leva freqüentemente a uma intensificação das características geradas por estes
25 pigmentos ou metais. Quando as partículas tornam-se partículas tornam-se menores, um pigmento corante terá força corante mais alta, um metal, tal como um alumínio tem uma melhora de brilho maior e um talco terá hidrofobicidade mais alta.

Em uma outra forma de realização preferida o material de

núcleo é um material não solúvel em água, tal como um óleo, preferivelmente óleo vegetal, óleo epoxidado, óleo de silício, óleo de parafina ou óleo de vaselina, terpenos, ceras, gorduras, tais como ácidos graxos, alcanos, polímeros tais como poliolefinas. Mais preferivelmente são óleo de palma, 5 óleo de soja, óleo de mamona, óleo de semente de colza, óleo de girassol, óleo de pinhão-mansão, óleo de silício ou todos os tipos de óleos de parafina.

Compostos para nano-partículas normais com base em polímeros de estireno maleimida como descrito em WO2004/031249, as seguintes vantagens são obtidas: material de enchimento barato, materiais renováveis como sendo produtos naturais, teor de sólido mais alto, a 10 capacidade de adicionar ingredientes ativos ao material de núcleo e a possibilidade de adicionar uma grande quantidade de pigmentos orgânicos e inorgânicos ou metais durante a produção da dispersão que, no topo daquela são miniaturizadas durante a produção. Além disso, um processo de 15 preparação mais uniforme como um resultado da viscosidade mais baixa é obtido.

A invenção também diz respeito a um processo para a fabricação de uma tal partícula, um processo como descrito acima, em que os copolímeros de anidrido cíclico são convertidos nas imidas na presença do 20 material de núcleo e possivelmente também na presença dos materiais a serem encapsulados no núcleo.

Usando-se materiais de núcleo com viscosidade baixa é permissível iniciar com um co-polímero para fabricar o material de casca que já tem uma viscosidade relativamente mais alta. Com respeito ao início, o 25 copolímero de partida pode conter ácidos dicarboxílicos α - β -insaturados em vez dos anidridos cíclicos. Estes podem ser obtidos pela hidrólise total ou parcial de anidrido cíclico contendo co-polímeros ou já são obtidos pela copolimerização de ácidos dicarboxílicos α - β -insaturados com monômeros vinílicos e possivelmente também anidridos cíclicos insaturados.

A invenção diz respeito a um processo para a fabricação de uma tal partícula como descrito acima. Este processo é caracterizado em que as partículas são obtidas pelo aquecimento acima de 100°C um sal de amônio de um polímero contendo anidrido maleico na presença do material de núcleo.

5 No método desta invenção, a reação de imidização será na maioria das vezes realizada em uma temperatura acima de 100°C, preferivelmente entre 120 e 195°C, mais preferivelmente em uma temperatura entre 130 e 180°C. Abaixo de 100°C a dimidiação insuficientemente rápida foi observada. Em uma
10 temperatura acima de 170°C e em particular acima de 195°C, existe um risco crescente para a aglomeração do polímero, como uma seqüência cuja formação de partícula na dispersão é impedida, dando partículas com um tamanho muito grande que são visíveis quando aplicadas como um revestimento.

Também, dentro das faixas de temperatura reivindicadas,
15 imidização suficiente pode ser obtida dentro de um tempo de reação economicamente possível, em uma pressão que não é muito alta, por exemplo, aproximadamente 7 bar.

O sal de amônio pode ser obtido pelo tratamento do anidrido maleico contendo o polímero com amônia ou com uma alquil amina. Como
20 mencionado antes, estes grupos de anidrido maleico também podem estar presentes sob sua forma hidrolisada. As alquil aminas adequadas são, por exemplo, metilamina, etilamina, isopropilamina, butilamina, butilamina terciária, benzilamina, cicloexilamina. Também, as aminas com cadeias de alquila mais longas podem ser usadas.

25 É preferido manter o excesso de NH_3 ou RNH_2 no curso da reação de imidização tão baixo quanto possível. Para minimizar a perda desnecessária de produtos químicos é preferido que a razão molar entre a amina ou NH_3 e o monômero anidrido no copolímero a ser imidizado varie entre 0,8: 1 e 1,2: 1, mas é, preferivelmente, uma razão equimolar ou

levemente menos.

Preferivelmente, a reação é realizada em água e o material encapsulado não é solúvel em água.

5 A dispersão de polímero aquoso desta invenção pode ter um teor de sólido maior do que 55% em peso.

Em uma forma de realização preferida da invenção as partículas são formadas através de um processo de emulsificação.

10 Em uma forma de realização do processo de acordo com a invenção as partículas são formadas através da emulsificação de um líquido pelo sal de amônio de um polímero funcional de anidrido.

Em uma outra forma de realização da invenção, o material de núcleo já é um produto dispersado ou emulsificado. Um tal produto é, por exemplo, um látex que é feito através de uma polimerização de emulsão. Os exemplos são látex de estireno butadieno e látex de acetato de polivinila.

15 De acordo com uma forma de realização da invenção as partículas são isoladas do solvente. Isto pode ser realizado, por exemplo, pela secagem por pulverização ou pela acidificação de partículas contendo meio e filtrando-se o precipitado resultante. Estas partículas sólidas podem ser dispersadas depois em um solvente ou uma resina ou podem ser combinadas
20 em uma matriz polimérica. Tais produtos, por exemplo, podem ser usados como modificadores de impacto em resinas curadas ou em materiais termoplásticos.

A razão de núcleo para casca em uma razão em peso pode estar entre 90: 10 a 1: 40, preferivelmente entre 85: 15 a 1: 10.

25 As partículas de acordo com a invenção podem ser usadas em diversas aplicações diferentes.

Em uma primeira aplicação, o material de núcleo contém pigmentos encapsulados que se comportam como nano pigmentos, tendo uma estabilidade excelente na fase aquosa e após a secagem não tem sensibilidade

a água. Atualmente, os nano-pigmentos são feitos pela trituração dos pigmentos à nano-fase, que é um processo muito laborioso. Além disso, estes nano-pigmentos mantêm uma sensibilidade a água mais alta devido à presença de tensoativos.

5 Tais partículas podem ser úteis em tintas, mais particularmente em tintas de jato de tinta, na pigmentação de tecidos, coloração capilar ou coloração de papel onde estes fornecem uma cobertura de superfície alta. No caso de papel o pigmento é distribuído muito uniformemente sobre a superfície do papel duramente com qualquer desaparecimento de ponto. Os
10 pigmentos podem ser aplicados por um processo de revestimento, enquanto no processo corrente a coloração do papel procede pela adição de corantes ou pigmentos durante a produção de papel por si só. No último, uma quantidade alta de agentes corantes é necessária que os tornam muito caros.

 A parte da vantagem obtida pelo produto por si só, a aplicação
15 ao substrato é simplificada em que é fácil limpar a máquina de revestimento e é fácil mudá-la de uma cor para a outra como isto é atualmente limitado pelo tempo para a limpeza da máquina.

 Em um outro pedido é possível aplicar brilho óptico muito alto a alguns substratos. Os clareadores ópticos carregados por água
20 comumente usados são agentes sensibilizadores, que é uma característica não desejada quando estes produtos entram em contato com a pele. Os detergentes contêm clareadores ópticos que após o ciclo de lavagem são deixados no tecido.

 Algumas pessoas mostram reações alérgicas quando entram
25 em contato com estes produtos. Além disso, um lote de papéis, tendo clareadores ópticos, são usados para aplicações de contato com alimentos onde a presença de agentes sensibilizadores deve ser evitada.

 Com as partículas de acordo com a invenção, torna-se possível encapsular os agentes clareadores ópticos que são solúveis em óleo. Por

encapsulação dos clareadores ópticos o contato direto entre os produtos e seres humanos é evitado. Além disso, os clareadores ópticos solúveis em óleo não contém os grupos químicos sensibilizadores que devem torná-los solúveis em água. Quando dissolve-se os agentes no óleo, o desempenho ótimo é mantido como não acompanhado dos clareadores ópticos acontecendo na secagem. Portanto, uma quantidade reduzida de clareador óptico é necessário na formulação total. Além disso as partículas distribuem-se muito igualmente sobre o tecido ou o papel de modo que um desempenho muito uniforme é mantido.

Em uma terceira aplicação as partículas são usadas como um produto protetor solar, em que os agentes que absorvem UV, tais como por exemplo, salicilato de octila ou derivados de cinamato são dissolvidos no óleo que forma o material de núcleo. As vantagens obtidas neste tipo de produtos são que as partículas podem aderir muito bem à pele, são transparentes e não dissolvem-se novamente na fase aquosa uma vez que estes são secos e têm uma penetração limitada na pele, especialmente no caso do peso molecular da casca SMI ser maior do que 20.000. Também, o dióxido de titânio também pode ser usado para isto. Durante o processo de encapsulação o dióxido de titânio é miniaturizado de modo que este torne-se menos opaco uma vez aplicado na pele.

Uma outra aplicação é a distribuição de nanotubos de carbono. Estes podem ser nanotubos de carbono de parede simples ou parede múltipla. Os nanotubos de carbono são conhecidos entre outros por sua condutividade alta. As pessoas estão procurando por um meio de aplicar os nanotubos de carbono em camadas ou caminhos de revestimento fino, a serem usados por exemplo, como camadas ou caminhos condutores em aplicações eletrônicas, tais como LED, OLED, RFID. Portanto, estes nanotubos necessitam ser dispersados primeiro. Colocando-se os nanotubos de carbono em um óleo e tornando as partículas núcleo-casca de acordo com esta invenção, este

objetivo pode ser atingido.

As vantagens adicionais são obtidas no caso do carregamento do material de núcleo ser maior do que 20%. Neste caso, as partículas, uma vez aplicadas em um substrato, mostram gradualmente mais as propriedades do material de núcleo assim como o carregamento do material de núcleo aumenta. Os carregamentos maiores do que 50% de óleo resulta em revestimentos com hidrofobicidade extremamente alta.

Surpreendentemente, o revestimentos secados não tem uma sensação gordurosa. Também, as dispersões com este carregamento alto de óleo são muito estáveis.

Algumas aplicações dedicadas são obtidas no tratamento do papel por partículas de acordo com a invenção.

A fim de dar ao papel uma hidrofobicidade mais alta, correntemente, o dímero de alqueno ceteno ou anidrido de alcano succínico é usado, mas ambos os produtos têm desvantagens maiores. O primeiro denominado porque este tem um tempo de reação mais longo e a tendência de migrar do papel, o segundo denominado por porque é muito reativo com água e, portanto, dá problemas de processamento. Também, os acrilatos de estireno são usados, mas estes mostram uma hidrofobicidade menor. As emulsões de cera também fornecem hidrofobicidade ao papel mas estes resultam em superfícies que são pegajosas e a escrita e a impressão no papel não são mais possíveis.

Com as partículas de acordo com a presente invenção características hidrofóbicas excelentes podem ser obtidas, com valores de Cobb de 10 ou menos ao mesmo tempo que a escrita, impressão ou colagem na superfície de papel revestido ainda é praticável e a superfície do papel não é pegajosa. Esta é uma combinação única de propriedades.

Quando aplica-se a dispersão polimérica da mesma a uma superfície, um revestimento é obtido consistindo de uma pluralidade de

partículas de pigmento distintas pequenas que mostram boa adesão uma à outra a superfície a ser revestida. Em algumas aplicações têxteis é possível produzir um material têxtil que é semi-permeável, tem uma resistência à água excelente mas ao mesmo tempo é permeável ao ar e ao vapor de água, o que é uma vantagem clara sobre o material têxtil resistente a água que é revestido com uma película fechada.

Para a proteção de substratos de madeira, um revestimento é necessário evitando que a água penetre na madeira mas que seja permeável para a evaporação da água da madeira. As partículas e os revestimentos descritos nesta invenção são muito bem adaptados para este tipo de aplicações.

O uso de metais como ingrediente ativo é interessante assim como este pode levar a um aumento de condutividade, brilho e opacidade do revestimento resultante. Como mencionado antes, os revestimentos obtidos de acordo com esta invenção sempre mostra distribuição muito homogênea dos ingredientes ativos sobre o revestimento resultante, enquanto os ingredientes são miniaturizados. Isto torna estes revestimentos adequados como revestimento de papel ou papelão para absorver as microondas em um forno de microondas para o alimento acondicionado.

Uma outra aplicação é a impressão de metais dispersos para tornar as camadas ou caminho condutores. Após a impressão, o material orgânico é queimado, deixando um revestimento ou caminho condutor de metal.

As partículas de acordo com a invenção tem uma coesão uniformemente boa um com o outro uma vez secado. Também, a adesão com os substratos é boa. A fim de ainda melhorar, aqueles aglutinantes podem ser adicionados, tais como amido, látex SBR, poliacrilatos, álcool polivinílico, poliésteres, poliuretanos, resinas epóxi, co-polímeros de acrilato de

polietileno, poliestireno-acrilatos, materiais hiper-ramificados, anidrido maleico de poli-estireno e derivados dos mesmos. Também, a adição de combinações de aglutinantes pode ser muito adequada para obter as propriedades específicas.

5 Outros aditivos, tais como biocidas, vitaminas, emulsões de cera, absorvedores de UV, umectantes de pigmentos, metais, modificadores de reologia, pigmentos inorgânicos e orgânicos podem ser adicionados às formulações contendo as partículas de acordo com a invenção.

10 As partículas também podem ser adicionadas às formulações contendo tensoativo, tais como tintas carregadas com água, formulações cosméticas, detergentes, produtos de limpeza ou xampus. As partículas podem ser adicionadas, por exemplo, para melhorar o brilho, abrasividade, resistência de bloco, resistência a água, brilho óptico.

15 Outras vantagens e características da invenção tornar-se-ão claras a partir dos seguintes experimentos práticos.

Experimentos

Métodos de medir

Tamanho de partículas

20 O raio hidrodinâmico médio das partículas da dispersão após a imidização foi determinada usando-se a Espectroscopia de Correlação de Fóton (PCS). As medições foram realizadas usando-se um ALV Laser da Vertriebsgesellschaft mbH, Langen, Alemanha.

25 Para realizar a medição de PCS, uma amostra de uma dispersão obtida com o método reivindicado, foi diluída em água desmineralizada. A amostra obtida da mesma maneira foi diluída 500 vezes a um teor de sólido de aproximadamente 0,04% em peso ou menos.

A célula usada para realizar as medições foi enxaguada com água isenta de pó, seguido por três ciclos de enxágüe com a amostra a ser medida.

Teor de sólido

O teor de sólidos foi determinado usando-se instrumento seco/peso infravermelho, tipo Mettler LP16/PM600.

Medições de pH

5 O valor de pH de cada amostra foi medida com um instrumento de medição de pH Knick 752 CI, n° 051489. O instrumento foi equipado com um eletrodo *loas* (3M KCl) e foi calibrado a 20°C usando-se soluções de tampão tendo um pH de, respectivamente, 4,00 (tampão de citrato/HCl), 7,00 e 9,00 da Merck. O pH das amostras foi
10 medido a 20°C.

Medições de ângulo de contato

Os ângulos de contato foram medidos com um medidor de ângulo de contato tipo Digidrop, GBX, Roman, França. O ângulo de contato foi medido com base em uma película de 250 imagens/s.

15 A invenção é ilustrada, mas não limitada pelos seguintes exemplos.

Exemplo 1: Preparação de nano-partículas de estireno maleimida tendo um conteúdo de óleo de palma de 40% em peso

Para uma autoclave aquecida por óleo de parede dupla de 1
20 litro, tendo um agitador de âncora de 225 g de SMA e 334,4 g de água foram adicionados. O SMA tem um teor de anidrido maleico de 26% em mol e um peso molecular de 80.000 g/mol. Para esta mistura de reação foi adicionado 150 g de óleo de palma (da Cargill, USA) e 40,6 g de uma solução de NH₃ a 25% de modo que o anidrido maleico (MA): razão NH₃
25 foi de cerca de 1:1.

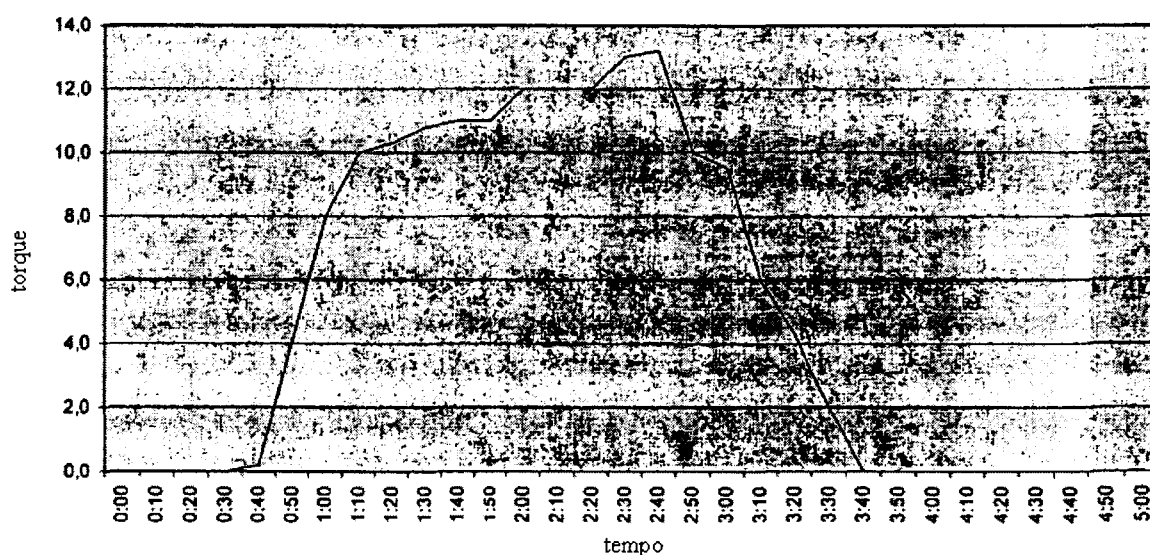
O aumento seguinte da temperatura a 160°C, em uma velocidade de rotação de 300 rpm, a pressão crescida a 6 bar e um torque máximo de 13 foi observado. Após 4 horas o período de reação da mistura de reação foi esfriada abaixo em temperatura ambiente. Uma dispersão de

polímero foi obtida tendo um conteúdo sólido de aproximadamente 50% em peso, o tamanho da partícula sendo entre 25 e 120 nm. O valor do pH foi de 7,2, indicando uma conversão quase completa dos grupos de anidrido maleico em maleimidas. Nenhuma precipitação das partículas das paredes do reator devem ser observadas, e a realização da limpeza do reator muito fácil.

A dispersão obtida foi muito estável. Nenhuma separação de óleo a partir da fase da água deve ser observada, ainda após a duração por 3 meses em temperatura ambiente.

SMA / PO 60/40 (50% de sólidos)

Exemplo 1

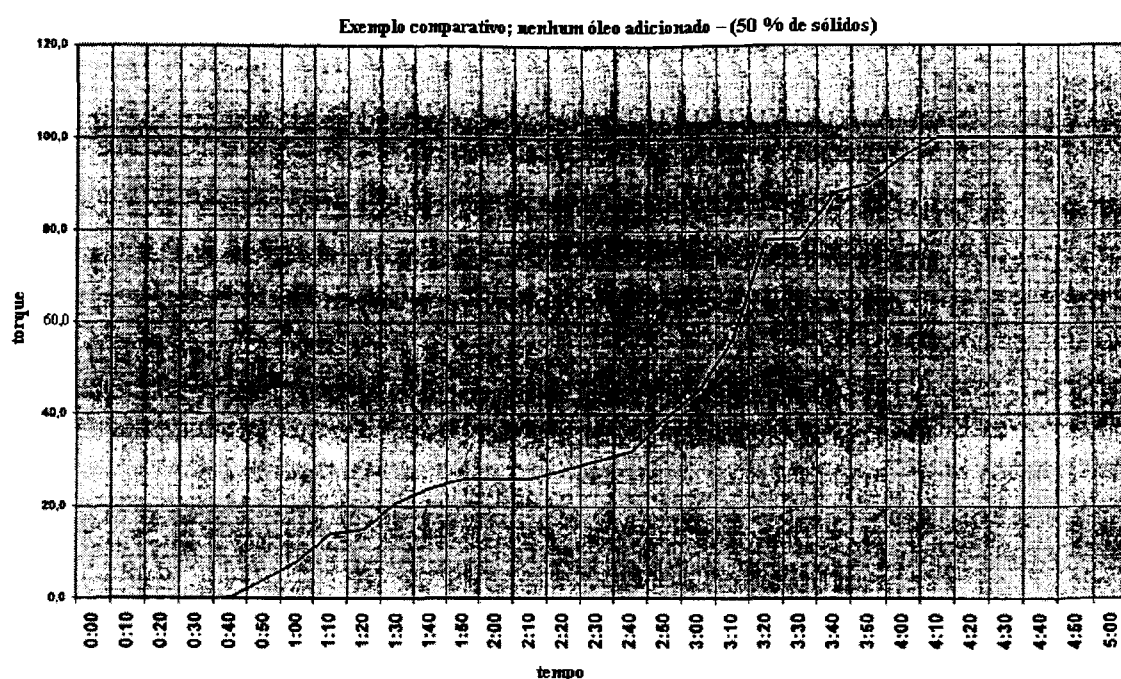


Exemplo comparativo: Nano-partículas de estireno maleimida sem adição de um óleo

Este experimento foi realizado como descrito no Exemplo 1 mas com 375 g de SMA e 344,56 g de água. Uma solução de NH₃ a 25% foi adicionado de modo que o MA: razão NH₃ foi de 1:1. Durante a reação a 160°C o torque crescente máximo conduz a uma estrutura na forma de gel. A reação teve que ser abortada.

Esta é experimentalmente estabilizada que o conteúdo em estado sólido de nano-partículas maleimida pura com este tipo de reator é

limitado a um conteúdo sólido máximo de 40% em peso.



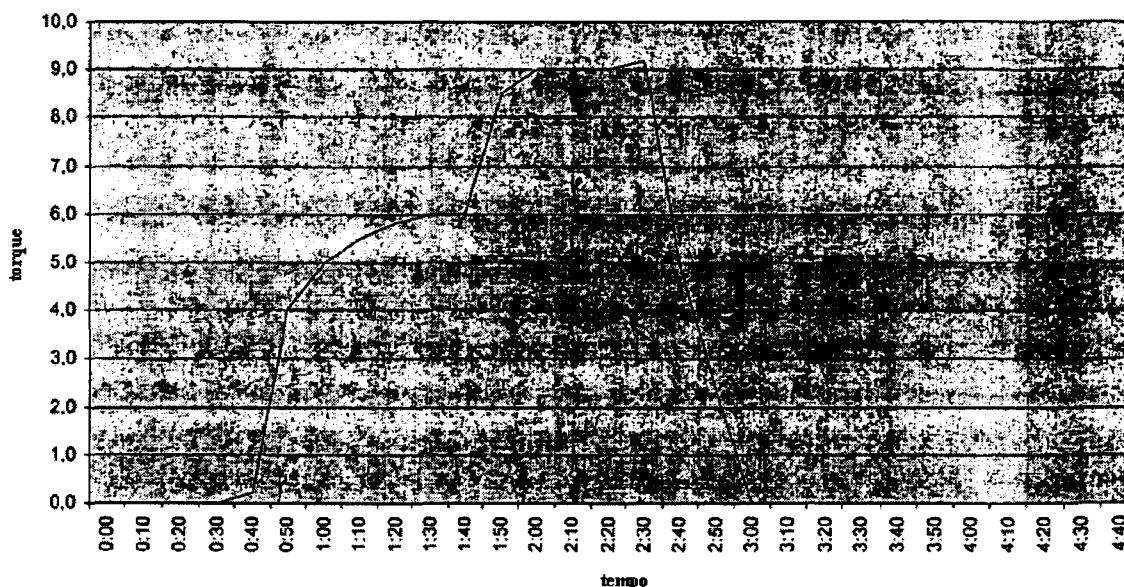
Exemplo 2: Preparação de nano-partículas de estireno maleimida tendo um conteúdo de óleo de palma de 60% em peso

Este experimento foi realizado como descrito no Exemplo 1 mas com 150 g de SMA, 348 g de água e 225 g de óleo de palma. Uma solução de NH₃ a 25% foi adicionada de modo que o MA: razão NH₃ foi de 1:1

O aumento seguinte da temperatura a 160°C, em uma velocidade de rotação de 300 rpm, a pressão crescida a 6 bar e um torque máximo de 9,2 foi observado. Após 4 horas o período de reação da mistura de reação foi esfriada abaixo em temperatura ambiente. Uma dispersão de polímero foi obtida tendo um conteúdo sólido de aproximadamente 50% em peso, o tamanho da partícula sendo entre 50 e 200 nm. O valor do pH foi de 7,2. A dispersão obtida foi muito estável. Nenhuma separação de óleo a partir da fase da água devem ser observada, ainda após a duração por 3 meses em temperatura ambiente.

SMA /PO 40/60 (50% em peso de sólidos)

Exemplo 2



Exemplo 3: Preparação de nano-partículas de estireno maleimida tendo um conteúdo de óleo de palma de 70% em peso

5 Este experimento foi realizado como descrito no Exemplo 1 mas com 112,5 g de SMA, 354,7 g de água e 262,5 g de óleo de palma. Uma solução de NH₃ a 25% foi adicionada de modo que o MA: razão NH₃ foi de 1:1.

10 O aumento seguinte da temperatura a 160°C, em uma velocidade de rotação de 300 rpm, a pressão crescida a 6 bar e um torque máximo de 8 foi observado. Após 4 horas o período de reação da mistura de reação foi esfriada abaixo em temperatura ambiente. Uma dispersão de polímero foi obtida tendo um conteúdo em estado sólido de aproximadamente 51% em peso, o tamanho da partícula sendo entre 60 e 200 nm.

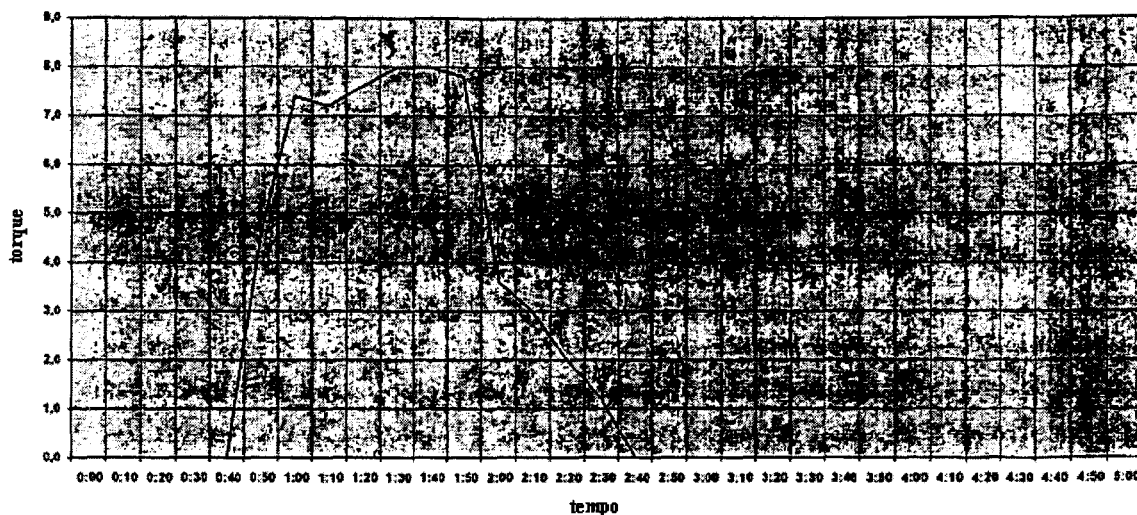
15 A dispersão obtida foi muito estável. Nenhuma separação de óleo a partir da fase da água deve ser observada, ainda após a duração por 3 meses em temperatura ambiente.

20 A partir dos experimentos acima é claro que pelo aumento da quantidade de óleo de palma o torque máximo em que a reação procede é muito menor. Que facilita o processo e se desejado os conteúdos sólidos de

uma tal dispersão ainda pode ser aumentada adicionalmente.

SMA/óleo de palma –30/70; 50% em peso de sólidos

Exemplo 3



Propriedades do óleo contendo nano-partículas de SMI.

5

As dispersões como descrito no experimento 1 a 3 foram aplicados a 95 g madeira livre, nenhum papel de certo tamanho em uma espessura da camada seca média de 7 g/m^2 .

	Ângulo de contato (Digidrop)	Valor de Cobb 120'
Exemplo 1	76°	27 g/m^2
Exemplo 2	98°	14 g/m^2
Exemplo 3	102°	6 g/m^2

10 A partir dos mesmos experimentos é claro que o maior conteúdo de óleo de palma é, a maior hidrofobicidade do revestimento resultante. Este é medido por um ângulo de contato maior, mas também por um valor de Cobb reduzido, que é uma ferramenta de medição padrão na indústria de papel por hidrofobicidade. Este mede a quantidade de água retirada por um reservatório da superfície definida de água durante um certo período.

15 Exemplo 4: Preparação de óleo de parafina contendo nano-partículas de estireno maleimida

Este exemplo é realizado como descrito no Exemplo 1, mas 225 g de SMA e 334,4g de água foram usados. Para esta mistura de reação foi

adicionado 150 g de óleo de parafina e 40,6 g de uma solução de NH₃ a 25%.

O aumento seguinte da temperatura a 155°C, em uma velocidade de rotação de 200 rpm, a pressão crescida a 5 bar e um torque máximo de 10 foi observado. Após 4 horas o período de reação da mistura de reação foi esfriada abaixo em temperatura ambiente. Uma dispersão de polímero foi obtida tendo um conteúdo sólido de aproximadamente 50% em peso, o tamanho da partícula sendo entre 30 e 125 nm. O valor do pH foi de 6,5.

A dispersão obtida foi muito estável. Nenhuma separação de óleo a partir da fase da água deve ser observada, ainda após a duração por 3 meses em temperatura ambiente.

Exemplo 5: Preparação de óleo de mamona contendo nano-partículas de estireno maleimida

Este exemplo é idêntico ao Exemplo 4, exceto que 150 g de óleo de mamona é usado em vez de óleo de parafina.

O aumento seguinte da temperatura a 155°C, em uma velocidade de rotação de 200 rpm, a pressão crescida a 6 bar e um torque máximo de 11 foi observado. Após 4 horas o período de reação da mistura de reação foi esfriada abaixo em temperatura ambiente. Uma dispersão de polímero foi obtida tendo um conteúdo sólido de aproximadamente 50% em peso, o tamanho da partícula sendo entre 40 e 160 nm.

A dispersão obtida foi muito estável. Nenhuma separação de óleo a partir da fase da água deve ser observada, ainda após a duração por 3 meses em temperatura ambiente.

Exemplo 6: Preparação de nano-partículas de SMI contendo clareador óptico

Ver exemplo 1, 175 g de SMA, 318,4 g de água e 157,5 g de óleo de palma foram usados. Para o óleo foi adicionado 17,5 g de tiofenodiil benzoxazol (de Ciba SC). Para esta mistura de reação foi adicionado 31,6g de uma solução de NH₃ a 25%. O aumento seguinte da temperatura a 160°C, em

uma velocidade de rotação de 300 rpm, a pressão crescida a 6 bar e um torque máximo de 15 foi observado. Após 4 horas o período de reação da mistura de reação foi esfriada abaixo em temperatura ambiente. Uma dispersão de polímero foi obtida tendo um conteúdo sólido de aproximadamente 50% em peso, o tamanho da partícula sendo entre 30 e 120 nm.

A dispersão obtida foi muito estável. Nenhuma separação de óleo a partir da fase da água deve ser observada, ainda após a duração por 3 meses em temperatura ambiente.

Formulação do revestimento do papel

10

Formulação A:

CaCO ₃ (78% de dispersão em água)	89 partes
Kaoline (77% de dispersão em água)	39 partes
Látex SBR (50% de dispersão em água)	20 partes
Nano-partículas de acordo com o exemplo 6	20 partes

15

Formulação B: por comparação

Como a formulação A mas em vez de nano partículas

Álcool polivinílico (20% de solução em água)	20 partes
Tinopal OB (de Ciba SC, Switzerland)	1 parte

Teste de brilho do papel:

20

Teste ELRHEPHO (equipamento de medida de brilho) em uma madeira livre pré-revestida a 100 g/m² de papel de base de 100 g com peso do revestimento de 13 g/m².

Formulação A = 96

Formulação B = 95

25

Teste ELRHEPHO de opacidade

Formulação A = 99,9

Formulação B = 99,2

Calendário antes do brilho: Equipamento de Gardner, ângulo de 75°

Formulação A = 51

Formulação B = 47

A partir destas medidas é claro que formulação A, com o clareador óptico encapsulado, é realizada pelo menos tão bem quanto o material de referência (formulação B), pelo qual o clareador óptico é dissolvido na fase de água e pelo qual uma cadeia estende-se tal como álcool polivinílico que é necessário para criar o ótimo desempenho. Além disso, o clareador do revestimento obtido com a formulação A foi muito homogeneamente expandida no papel.

10 Exemplo 7: Preparação de nano-partículas de SMI contendo *Fat Yellow 3G*

Ver exemplo 1 180 g de SMA, 420 g de água e uma mistura de 75 g de óleo de palma com 15 g de *Fat Yellow 3G* (de Clariant, Switzerland). Para esta mistura de reação foi adicionado a solução de NH₃ a 25% de modo que o MA: razão NH₃ foi de 1:1.

15 Após 4 horas o período de reação a 155°C a mistura de reação foi esfriada abaixo em temperatura ambiente. Uma dispersão de polímero foi obtida tendo um conteúdo sólido de aproximadamente 40% em peso, o tamanho da partícula sendo entre 30 e 120 nm.

20 A dispersão obtida foi muito estável. Nenhuma separação de óleo a partir da fase da água deve ser observada, ainda após a duração por 3 meses em temperatura ambiente.

100 partes da dispersão obtida deste exemplo foram misturadas com 8 partes de um látex SBR. A dispersão resultante foi revestida em um papel. O papel revestido seco mostrou uma distribuição muito homogênea de cor amarela, raramente faltando quaisquer pontos, uma opacidade excelente e uma alta hidrofobicidade. A imagem de contato com água foi 95° (medido por Digidrop).

Exemplo 8: Preparação de óleo contendo nano-partículas de SMI que se dispersam nos nanotubos de carbono

Para uma autoclave aquecida por óleo de parede dupla de 1 litro, tendo um agitador de âncora, foram adicionados 175 g de SMA e 318,4 g de água. O SMA tem um teor de anidrido maleico de 26% em mol e um peso molecular de 80.000 g/mol. Para esta mistura de reação foram
5 adicionados uma mistura de 157,5 g de óleo de palma (da Cargill, USA) e 16,6 g de nanotubos de carbono (de Nanocyl Belgium), tendo um diâmetro de 3 nm e um comprimento de cerca de 5 micrômetro. Depois disso 31,6 g de uma solução de NH₃ a 25% foi adicionado. O aumento seguinte da temperatura a 160°C, em uma velocidade de rotação de 300 rpm, a pressão
10 crescida a 7 bar e um torque máximo de 15 foi observado. Após 4 horas o período de reação da mistura de reação foi esfriada abaixo em temperatura ambiente. Uma dispersão de polímero foi obtida tendo um conteúdo sólido de aproximadamente 50% em peso.

A dispersão obtida foi muito estável. Nenhuma separação de
15 óleo a partir da fase da água deve ser observada, ainda após a duração por 2 meses em temperatura ambiente.

Exemplo 9: Preparação de óleo contendo nano-partículas de SMI que dispersa TiO₂

33 g de TiO₂ foi dispersado em 197 g de óleo de palma. Esta
20 dispersão foi adicionada para uma autoclave aquecida por óleo de parede dupla de 1 litro, tendo um agitador de âncora. Para este 133 g de SMA, 309 g de água e 24 g de uma solução de água de NH₃ a 25% foi adicionado. O SMA tem um teor de anidrido maleico de 26% em mol e um peso molecular de 80.000 g/mol. A mistura de reação foi agitada e aquecida a 155°C por 3
25 horas. Depois disso, a mistura de reação é esfriada abaixo e uma dispersão muito estável foi obtida. Nenhuma separação de óleo a partir da fase da água deve ser observada, ainda após a duração por 3 meses em temperatura ambiente.

A mesma reação sem o óleo não conduz a uma dispersão.

Coagulação ocorrida. A dispersão como descrito neste exemplo foi diluída com duas vezes a quantidade de água e aplicada a pele. Nenhum efeito de opacificação foi observado, enquanto o revestimento uma vez seco não está viscoso e tem uma alta hidrofobicidade. Não pode ser removido pela lavagem prolongada com água.

Exemplo 10: Preparação de óleo contendo nano-partículas de SMI que dispersa negro de fumo

O Exemplo descrito no Exemplo 9 foi repetido com a exceção que 50 g de negro de fumo foi usado uma vez de 33 g de TiO_2 . O período de reação foi de 4 horas. Uma dispersão muito estável foi obtida. Nenhuma separação de óleo a partir da fase da água deve ser observada, ainda após a duração por 3 meses em temperatura ambiente.

O reator pode ser limpo muito facilmente e o negro de fumo dispersado pode ser facilmente lavado sempre por água. Quando revestido por papel e seco, o revestimento resultante mostra uma distribuição muito homogênea da cor preta no papel raramente sem perder quaisquer pontos.

Exemplo 11: Preparação de óleo contendo nano-partículas de SMI que dispersa pó de alumínio

O Exemplo descrito no Exemplo 9 foi repetido com a exceção que 33 g do pó de alumínio foi usado uma vez de 33 g de TiO_2 . Além disso 150 g de óleo de palma e 150 g de SMA foram usados. Os conteúdos sólidos foram de 50% e a amônia foi adicionada tal que a razão mol da amônia pelos grupos anidros cíclicos foi de 1 a 1. O período de reação foi de 4 horas e a pressão da reação atingiu 22 bar. Uma dispersão muito estável foi obtida. Nenhuma separação de óleo a partir da fase da água deve ser observada, ainda após a duração por 3 meses em temperatura ambiente.

100 partes da formulação B, como descrito sob o Exemplo 6, foram misturados com 20 partes da dispersão descritos sob este exemplo. O brilho do revestimento resultante no papel aumentou de 40 a 50 (Gardner,

ângulo de 70°) quando comparado com o revestimento com base na formulação B.

Exemplo 12: Preparação de óleo contendo nano-partículas de SMI que dispersa CaCO_3

5 O Exemplo descrito no Exemplo 9 foi repetido com as seguintes quantidades: 184 g de óleo de palma, 133 g de SMA, 290 g de água e 116 g de pó de CaCO_3 . MA: razão NH_3 foi de 1:1. O período de reação foi de 1 hora e o pH da dispersão foi de 7,5. Uma dispersão muito estável foi obtida. Nenhuma separação de óleo a partir da fase da água deve ser observada, ainda após a duração por 1 mês em temperatura ambiente. A mesma reação foi de também realizada sem o uso do óleo, que levou a coagulação.

15 Uma madeira livre pré-revestida a 100g/m^2 de papel de base de 100 g foi revestida com a dispersão para dar um peso de revestimento de 10g/m^2 . O revestimento foi muito hidrofóbico mas ainda foi possível para escrever no papel. Além disso, este revestimento mostrou um comportamento de manutenção de revestimento muito bom (uma segunda água leva a camada de revestimento que permanece na superfície e não é sugado no papel), enquanto o golpe seco e úmido da segunda camada é excelente.

20 Exemplo 13: Preparação de óleo contendo nano-partículas de SMI que dispersa talco

O Exemplo descrito no Exemplo 9 foi repetido com seguintes quantidades: 184 g de óleo de palma, 133 g de SMA, 290 g de água e 60 g de talco. MA: razão NH_3 foi de 1:1. O período de reação foi de 2 horas e o pH da dispersão foi de 7,2. Uma dispersão muito estável foi obtida. Nenhuma separação de óleo a partir da fase da água deve ser observada, ainda após a duração por 1 mês em temperatura ambiente. Nenhum aumento de tempo é observado como freqüentemente é o caso com dispersões de talco. A mesma reação também foi realizada sem o uso de óleo, que levou a coagulação.

Exemplo 14: Preparação de óleo contendo nano-partículas de SMI que dispersa D&C Red N° 30

5 O mesmo como descrito no Exemplo 9 foi repetido, exceto que 33 g de TiO_2 foi substituído por 25 g de D&C Red N° 30. A reação foi realizada por 4 horas. Após o esfriamento abaixo uma dispersão estável foi obtida.

REIVINDICAÇÕES

1. Partícula na forma de uma gotícula encapsulada que compreende um material de núcleo e um material de casca que circunda o material de núcleo, caracterizada pelo fato de que o material de casca contém grupos maleimida.

2. Partícula de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o material de casca contém um copolímero de grupos maleimida.

3. Partícula de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o material de casca contém um copolímero de estireno e derivados de anidrido maleico, dos quais mais do que 75% em mol, preferivelmente mais do que 90% em mol é maleimida.

4. Partícula de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o tamanho médio de partícula é menor do que 300 nm.

5. Partícula de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o Tg do material de casca está acima de 120°C.

6. Partícula de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o material de núcleo contém um ingrediente ativo.

7. Partícula de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o material de núcleo é um material não solúvel em água, tal como um óleo, um alceno, um terpeno, uma poliolefina, uma cera, preferivelmente, um óleo vegetal, óleo epoxidado, óleo de vaselina, óleo de silício ou óleo de parafina, mais preferivelmente óleo de palma, óleo de soja, óleo de semente de colza, óleo de silício ou todos os tipos de óleos de parafina.

8. Partícula de acordo com qualquer uma das reivindicações de

1 a 7, caracterizada pelo fato de que uma razão em peso núcleo: casca está entre 90: 10 e 1: 40, preferivelmente entre 85: 15 e 1: 10.

9. Partículas de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizadas pelo fato de que as partículas são isoladas do solvente.

5 10. Processo para a fabricação de partículas como definidas em qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de que as partículas são obtidas pelo aquecimento, entre 80°C e 195°C, mais preferivelmente entre 120°C e 190°C de um sal de amônio de um polímero contendo anidrido maleico na presença do material de núcleo.

10 11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a reação é realizada em água e o material de núcleo não é solúvel em água.

15 12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 10 a 11, caracterizado pelo fato de que as partículas são formadas através da emulsificação de um líquido pelo sal de amônio de um polímero funcional de anidrido.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 10 a 12, caracterizado pelo fato de que um ingrediente ativo é incorporado no material de núcleo.

20 14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 10 a 13, caracterizado pelo fato de que um ingrediente ativo é adicionado durante a formação do material núcleo-casca.

25 15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 10 a 14, caracterizado pelo fato de que a formação de partícula é realizada na presença de um material inorgânico ou orgânico ou um metal.

16. Composição de revestimento aquosa para o tratamento de um substrato, caracterizada pelo fato de que a composição de revestimento contém uma dispersão polimérica como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 8 ou uma dispersão polimérica obtida com o processo

como definido em qualquer uma das reivindicações de 10 a 15.

17. Composição de revestimento aquosa de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de que ainda contém aglutinantes, pigmentos e, opcionalmente, aditivos.

5 18. Uso de uma dispersão polimérica como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 8 ou de uma dispersão polimérica obtida com o processo como definido nas reivindicações 10 a 15, caracterizado pelo fato de ser para o revestimento de um substrato.

10 19. Uso de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o substrato é papel, papelão, tecido, vidro, couro, madeira ou substratos derivados de madeira, metal, plástico, pele, cabelo, unhas ou pedra.

20. Substrato, caracterizado pelo fato de que é tratado com partículas como definidas em qualquer uma das reivindicações de 1 a 9.