



\*PI 04165136\*  
\*PI 04165136\*

**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

## CARTA PATENTE Nº PI 0416513-6

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0416513-6

(22) Data do Depósito: 17/11/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 02/06/2005

(51) Classificação Internacional: C08F 220/26; C08F 216/14; C11D 1/62

(30) Prioridade Unionista: 21/11/2003 US 60/523,663

(54) Título: COPOLÍMERO COMPREENDENDO ÓXIDO DE POLIALQUILENO E NITROGÊNIO QUATERNIZADO, E, USO DO MESMO".

(73) Titular: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Companhia Alemã. Endereço: 67056 Ludwigshafen, Republica Federal Alemã, Alemanha (DE).

(72) Inventor: JÜRGEN DETERING; THOMAS PFEIFFER; PARMOD KAKUMANU REDDY; XINBEI NONE SONG

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 20/10/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 20 de Outubro de 2015.

Assinado digitalmente por:

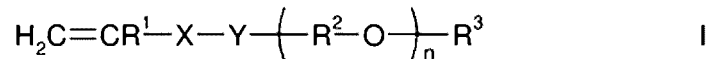
**Júlio César Castelo Branco Reis Moreira**  
Diretor de Patentes



“COPOLÍMERO COMPREENDENDO ÓXIDO DE POLIALQUILENO E NITROGÊNIO QUATERNIZADO, E, USO DO MESMO”

A presente invenção diz respeito a novos copolímeros que compreendem, na forma copolimerizada,

- 5 (A) de 60 a 99 % em peso de pelo menos um monômero de óxido de polialquileno monoetilenicamente insaturado da fórmula I



em que as variáveis têm os seguintes significados:

X é -CH<sub>2</sub>- ou -CO-, se Y for -O-;

é -CO-, se Y for -NH-;

10 Y é -O- ou -NH-;

R<sup>1</sup> é hidrogênio ou metila;

R<sup>2</sup> são radicais alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> idênticos ou diferentes, os quais podem ser lineares ou ramificados e podem ser dispostos em blocos ou aleatoriamente;

15 R<sup>3</sup> é hidrogênio ou alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

n é um número inteiro de 3 a 50,

(B) 1 a 40 % em peso de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado contendo nitrogênio quaternizado,

20 (C) 0 a 39 % em peso de monômeros aniônicos monoetilenicamente insaturados e

(D) 0 a 30 % em peso de outros monômeros não iônicos monoetilenicamente insaturados

e têm um peso molecular médio M<sub>w</sub> de 2000 a 100.000.

25 Além disso, a invenção diz respeito ao uso destes copolímeros como dispersantes para minerais de argila.

No processo de lavagem, uma distinção é delineada entre a detergência primária e a secundária. A detergência primária é entendida como significando a remoção real da sujidade do líquido de lavagem sobre o tecido. Os têxteis se tornam crescentemente acinzentados proveniente dos cuidados têxteis.

30 A detergência secundária é entendida como significando a prevenção dos efeitos

que surgem como um resultado da redeposição da sujidade destacada do líquido de lavagem sobre o tecido. Os têxteis se tornam crescentemente acinzentados em consequência de operação de lavagem a operação de lavagem, e este processo de acinzentamento insidioso pode raramente ser revertido. De modo a proteger os têxteis produzidos de algodão contra a formação da cor cinza, sais de sódio de carboximetilcelulose (CMC) são freqüentemente adicionados ao detergente. Os ácidos poliacrílicos e os copolímeros de ácido acrílico-ácido maleico também têm uma ação inibidora do acinzentamento. Entretanto, a ação dos referidos polímeros não é satisfatória para a sujidade que contenha argila.

10 A WO-A-93/22358 descreve espessantes e dispersantes para preparações cosméticas que se baseiam em copolímeros de pelo menos 50 % em peso de um monômero aniônico, tal como o ácido acrílico, e até 50 % em peso de um composto de amônio quaternário olefinicamente insaturado. Os copolímeros podem compreender, como outro comonômero, um éster (met)acrílico, com os ésteres (met)acrílicos de álcoois reagidos com óxido de alquileno também sendo especificados como possíveis comonômeros. No entanto, apenas os copolímeros que compreendam metacrilato de estearil como comonômero são explicitamente apresentados, e ainda apenas em quantidades de no máximo 2,4 % em peso.

20 A WO 00/39176 apresenta o uso de copolímeros de monômeros aniônicos, catiônicos e não iônicos como espessantes ou melhoradores da reologia para preparações cosméticas e farmacêuticas. Embora os ésteres (met)acrílicos de álcoois alcoxilados sejam listados como possíveis comonômeros não iônicos, é indicado que eles devem apenas estar presentes em pequenas quantidades, uma vez que, de outra forma, a temperatura de transição vítrea dos copolímeros é reduzida.

25 Além disso, a WO 01/05874 descreve poliaminas zwitteriônicas que são obtidas por alcoxilação das poliaminas e subsequente quaternização e sulfatação, e são adequadas para a remoção das sujidades contendo argila dos têxteis.

30 O documento US 6645476 revela a preparação de adequados polímeros solúveis em água como espessantes, emulsificadores e agentes de

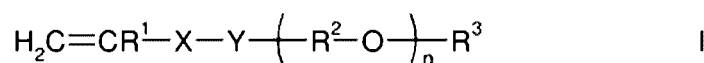
dispersão, entre outros, que podem ser usados em composições farmacêuticas e cosméticas, tais como xampu, gel de banho, espuma de banhos, loções e semelhantes. Um macromonômero exibindo uma porção hidrofílica com base em óxidos de polialquileno e uma porção hidrofóbica compreendendo substituintes alquila ou arila insaturados é polimerizado radicalmente com um ou mais comonômeros olefinicamente insaturados para produzir polímeros solúvel em água, em que o comonômero olefinicamente insaturado pode ser um sal de alquilamônio quaternário de ácido acrílico ou metacrílico.

Finalmente, a DE-A-100 62 355 apresenta copolímeros de monômeros aniônicos, catiônicos e não iônicos insolúveis em água para tratamento superficial. Correspondentemente, referidos monômeros não iônicos não têm blocos de óxido de alquileno, e sua proporção nos copolímeros é de no máximo 16 % em peso.

É um objeto da presente invenção prover aditivos detergentes poliméricos para lavagem de roupas, os quais são caracterizados pelas propriedades globais vantajosas de aplicação, em particular têm detergência primária e secundária aprimoradas, e podem ser fácil e estavelmente incorporados nas formulações detergentes sólidas e líquidas de lavagem de roupas.

Nós observamos que este objeto é alcançado pelos copolímeros que compreendam, na forma copolimerizada,

(A) de 60 a 99 % em peso de pelo menos um monômero de óxido de polialquileno monoetilenicamente insaturado da fórmula I



em que as variáveis têm os seguintes significados:

X é -CH<sub>2</sub>- ou -CO-, se Y for -O-;

é -CO-, se Y for -NH-;

Y é -O- ou -NH-;

R<sup>1</sup> é hidrogênio ou metila;

R<sup>2</sup> são radicais alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> idênticos ou diferentes, que podem ser lineares ou ramificados e podem ser dispostos em blocos ou aleatoriamente;

$R^3$  é hidrogênio ou alquila  $C_1-C_4$ ;

$n$  é um número inteiro de 3 a 50,

(B) 1 a 40 % em peso de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado contendo nitrogênio quaternizado,

5 (C) 0 a 39 % em peso de monômeros aniônicos monoetilenicamente insaturados e

(D) 0 a 30 % em peso de outros monômeros não iônicos monoetilenicamente insaturados

e têm um peso molecular médio  $M_w$  de 2000 a 100.000.

10 Copolímeros preferidos de acordo com a invenção compreendem, como componente (A) copolimerizado, monômeros de óxido de polialquileno monoetilenicamente insaturados da fórmula I, em que as variáveis tenham os seguintes significados:

X é  $-CO-$ , ou  $-CH_2-$ ;

15 Y é  $-O-$ ;

$R^1$  é hidrogênio ou metila;

$R^2$  são radicais alquileno  $C_2-C_4$  idênticos ou diferentes, lineares ou ramificados, dispostos em blocos ou aleatoriamente, preferivelmente etileno, 1,2- ou 1,3-propileno ou misturas destes, particularmente preferível etileno;

20

$R^3$  é metila;

$n$  é um número inteiro de 5 a 30.

Correspondentes à fórmula I, os monômeros (A) são, por exemplo,

25

- produtos da reação de ácido (met)acrílico com polialquileno glicóis, que não sejam terminalmente cobertos, terminalmente cobertos em uma extremidade por radicais alquila, aminados em uma extremidade ou terminalmente cobertos em uma extremidade por radicais alquila e aminados em uma extremidade;

- éteres alquílicos de polialquileno glicóis, que não sejam terminalmente capeados ou terminalmente capeados em uma extremidade por radicais alquila, fenila ou alquilfenila.

Monômeros (A) preferidos são os (met)acrilatos e os éteres alílicos, em que os acrilatos e principalmente os metacrilatos são particularmente preferidos.

Exemplos particularmente adequados dos monômeros (A) que podem ser mencionados são:

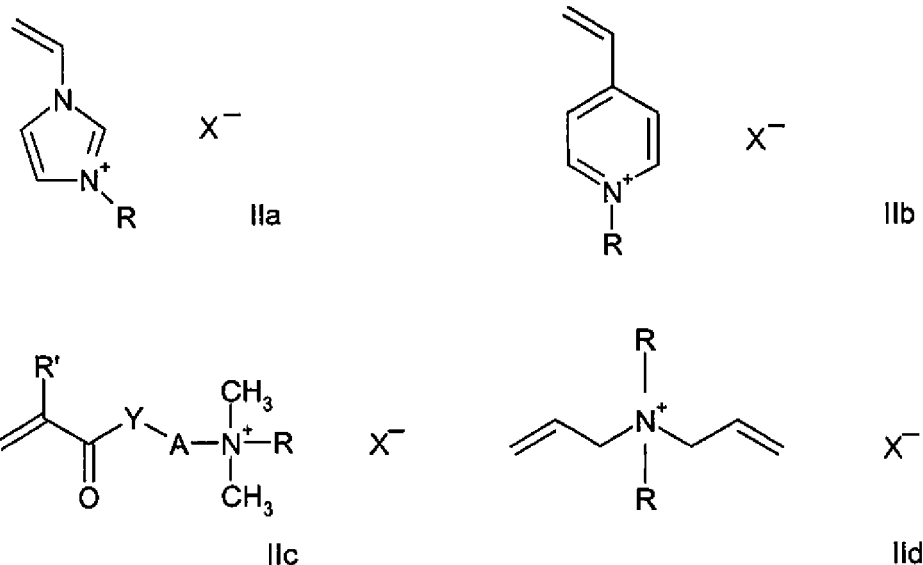
- (met)acrilato de metilpolietileno glicol e (met)acrilamida,
- 10 - (met)acrilato de metilpolipropileno glicol e (met)acrilamida,
- (met)acrilato de metilpolibutileno glicol e (met)acrilamida,
- (met)acrilato de metilpoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) e (met)acrilamida, (met)acrilato de etilpolietileno glicol e (met)acrilamida, (met)acrilato de etilpolipropileno glicol e (met)acrilamida, (met)acrilato de etilpolibutileno glicol e (met)acrilamida e (met)acrilato de etilpoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) e (met)acrilamida, cada um com 3 a 50, preferível 3 a 30 e particularmente preferível 5 a 30, unidades de óxido de alquileno, em que o acrilato de metilpolietileno glicol é preferido e o metacrilato de metilpolietilenoglicol é em particular preferido;
- 15 - éteres alílicos de etileno glicol e éteres alílicos de metiletileno glicol, éteres alílicos de propileno glicol e éteres alílicos de metilpropileno glicol, cada um com 3 a 50, preferivelmente e a 30 e, particularmente preferível 5 a 30, unidades de óxido de alquileno.

25 A proporção de monômeros (A) nos copolímeros de acordo com a invenção é de 60 a 99 % em peso, preferivelmente de 65 a 90 % em peso.

Os monômeros (B) que são particularmente adequados para os copolímeros de acordo com a invenção são os produtos de quaternização de 1-

vinilimidazóis, de vinilpiridinas, de ésteres (met)acrílicos com álcoois amino, em particular N,N-di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino-álcoois C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, de (met)crilamidas contendo amino, em particular N,N-di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino-alquilamidas C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de ácido (met)acrílico, e de dialilalquilaminas, em particular dialilalquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminas.

Os monômeros (B) muito particularmente adequados têm as fórmulas IIa a IId:



As variáveis nestas fórmulas têm os seguintes significados:

- R é alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou benzila, preferivelmente metila, etila ou benzila;
- 10 R' é hidrogênio ou metila;
- Y é -O- ou -NH-
- A é alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferivelmente alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> de cadeia reta ou ramificado, em particular 1,2-etileno, 1,3- e 1,2-propileno ou 1,4-butileno;
- 15 X- é haleto tal como iodeto e preferivelmente cloreto ou brometo, sulfato de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferivelmente sulfato de metila ou sulfato de etila, alquilsulfonato C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferível metilsulfonato ou etilsulfonato, e carbonato de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Exemplos específicos de monômeros (B) particularmente preferidos que podem ser mencionados são:

- cloreto de 3-metil-1-vinilimidazólio, metil sulfato de 3-metil-1-vinilimidazólio, etil sulfato de 3-etil-1-vinilimidazólio, cloreto de 3-etil-1-vinilimidazólio e cloreto de 3-benzil-1-vinilimidazólio;
- cloreto de 1-metil-4-vinilpiridínio, metil sulfato de 1-metil-4-vinilpiridínio e cloreto de 1-benzil-4-vinilpiridínio;
- cloreto de metacrilamidopropiltrimetilamônio, cloreto de metacrilamidoetiltrimetilamônio, cloreto de etil acrilato de trimetilamônio e sulfato de metila, cloreto de etil metacrilato de trimetilamônio e sulfato de metila, etil sulfato de etil acrilato de dimetiletilamônio, etil sulfato de metacrilato de dimetiletilamônio e sulfato de metila, cloreto de propil acrilato e metil sulfato de trimetilamônio e cloreto de propil metacrilato de trimetilamônio e sulfato de metila;
- cloreto de dimetildialilamônio e cloreto de dietildialilamônio.

15 Monômeros (B) muito particularmente preferidos são o cloreto de 3-metil-1-vinilimidazólio, o metil sulfato de 3-metil-1-vinilimidazólio, o cloreto de metacrilamidopropiltrimetilamônio, o cloreto de etil metacrilato de trimetilamônio, o etil sulfato de etilmetacrilato de dimetiletilamônio e o cloreto de dimetildialilamônio.

20 Os copolímeros de acordo com a invenção compreendem de 1 a 40 % em peso, preferivelmente de 3 a 30 % em peso, do monômero (B).

A relação em peso de (A) par (B) é preferivelmente  $\geq 2:1$ .

25 Como componentes opcionais (C), os copolímeros de acordo com a invenção podem compreender monômeros monoetilenicamente insaturados aniônicos.

Monômeros (C) adequados são, por exemplo:

- ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, que preferivelmente tenham de 3 a 6 átomos de carbono, tais como o ácido acrílico, o ácido metacrílico, o ácido etacrílico, o ácido crotônico e o ácido

vinilacético, preferência sendo dada ao ácido acrílico e ao ácido metacrílico;

- ácidos dicarboxílicos insaturados, que preferivelmente tenham de 4 a 6 átomos de carbono, tais como o ácido itacônico e o ácido maléico, seus anidridos, tais como o anidrido maleico;
- ácidos sulfônicos etilenicamente insaturados, tais como o ácido vinilsulfônico, ácido acrilamidopropanossulfônico, ácido metalilsulfônico, o ácido metacrilsulfônico, ácido m- e p-estirenosulfônico, o ácido (met)acrilamidometanossulfônico, o ácido (met)acrilamidoetanossulfônico, ácido (met)acrilamido-propanossulfônico, ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido 2-acrilamido-2-butanossulfônico, o ácido 3-metacrilamido-2-hidroxiopropanossulfônico, acrilato de ácido metanossulfônico, acrilato de ácido etanossulfônico, acrilato de ácido propanossulfônico, ácido aliloxibenzenossulfônico, ácido metaliloxibenzenossulfônico e ácido 1-alilóxi-2-hidroxi-propanossulfônico;
- ácidos fosfônicos etilenicamente insaturados, tais como o ácido vinilfosfônico e o ácido m- e p-estirenofosfônico;
- ésteres de fosfato ácido de mono(met)acrilatos de alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> glicol e mono(met)acrilatos de poli(alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) glicol, tais como o mono(met)acrilato de etileno glicol, o mono(met)acrilato de propileno glicol, os mono(met)acrilatos de polietileno glicol e os mono(met)acrilatos de polipropileno glicol.

Os monômeros aniônicos (C) podem estar presentes na forma de ácidos livres ou na forma de sal, especialmente na forma de metal alcalino e de amônio, em particular de sais de alquilamônio, sais preferidos sendo os sais sódicos.

Monômeros (C) preferidos são o ácido acrílico, ácido

metacrílico, ácido maleico, ácido vinilsulfônico, ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropanossulfônico e ácido vinilfosfônico, particular preferência sendo dada ao ácido acrílico, ao ácido metacrílico e ao ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico.

5 A proporção dos monômeros (C) nos polímeros de acordo com a invenção pode ser até 39 % em peso, preferivelmente de 3 a 30 % em peso.

Se os monômeros (C) estiverem presentes nos polímeros de acordo com a invenção, então a relação em peso de (A) para (C) será de preferência  $\geq 2:1$ .

10 Como componente (D) opcional, os copolímeros de acordo com a invenção podem compreender outros monômeros não iônicos monoetilenicamente insaturados.

Monômeros (D) adequados são, por exemplo:

- 15 - ésteres de ácidos carboxílicos  $C_3-C_6$  monoetilenicamente insaturados, especialmente o ácido acrílico e o ácido metacrílico, como álcoois  $C_1-C_{22}$  monoídricos, em particular álcoois  $C_1-C_{16}$ ; e ésteres hidroxialquílicos de ácidos carboxílicos  $C_3-C_6$  monoetilenicamente insaturados, especialmente ácido acrílico e ácido metacrílico, com álcoois  $C_2-C_4$  divalentes, tais como o
  - 20 (met)acrilato de metila, o (met)acrilato de etila, o (met)acrilato de n-butila, o (met)acrilato de sec-butila, o (met)acrilato de terc-butila, o (met)acrilato de etilhexila, o (met)acrilato de decila, o (met)acrilato de laurila, (met)acrilato de isobornila, (met)acrilato de cetila, (met)acrilato de palmitila e (met)acrilato de estearila, (met)acrilato
    - 25 de hidroxietila, (met)acrilato de hidroxipropila e (met)acrilato de hidroxibutila;
  - amidas de ácidos carboxílicos  $C_3-C_6$  monoetilenicamente insaturados, especialmente o ácido acrílico e ácido metacrílico, com as alquilaminas  $C_1-C_{12}$  e as di(alquil  $C_1-C_4$ )aminas, tais como

a N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-terc-butil(met)acrilamida, N-terc-octil(met)-acrilamida e N-uncedil(met)acrilamida e (met)acrilamida;

- 5 - ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos  $C_2-C_{30}$  saturados, em particular ácidos carboxílicos  $C_2-C_{14}$ , tais como o acetato de vinila, o propionato de vinila, butirato de vinila, 2-etilexanoato de vinila e laurato de vinila;
- 10 - éteres vinil alquílicos  $C_1-C_{30}$ , em particular os éteres vinil alquílicos  $C_1-C_{18}$ , tais como o éter vinil metílico, o éter vinil etílico, o éter vinil n-propílico, o éter vinil isopropílico, o éter vinil n-butílico, o éter vinil isobutílico, o éter vinil 2-etilexílico e o éter vinil octadecílico;
- 15 - N-vinilamidas e N-vinil-lactamas tais como N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona e N-vinilcaprolactama;
- 20 - olefinas alifáticas e aromáticas, tais como etileno, propileno,  $\alpha$ -olefinas  $C_4-C_{24}$ , em particular  $\alpha$ -olefinas  $C_4-C_{16}$ , por exemplo butileno, isobutileno, diisobuteno, estireno e  $\alpha$ -metilestireno, e também diolefinas com uma ligação dupla ativa, por exemplo o butadieno;
- nitrilas insaturadas tais como a acrilonitrila e a metacrilonitrila.

25 Monômeros (D) preferidos são o (met)acrilato de metila, (met)-acrilato de etila, (met)acrilamida, acetato de vinila, propionato de vinila, éter vinil metílico, N-vinilformamida, N-vinil-pirrolidona e N-vinilcaprolactama.

Se os monômeros (D) estiverem presentes nos copolímeros de acordo com a invenção, então sua proporção pode ser até 30 % em peso.

Os copolímeros de acordo com a invenção têm um peso molecular médio  $M_w$  de 2.000 a 100.000, preferivelmente de 3.000 a 50.000, e particularmente preferível de 3.000 a 25.000.

Os copolímeros de acordo com a invenção podem ser preparados por polimerização de radicais livres dos monômeros (A) e (B) e, se desejável (C) e/ou (D).

Em vez dos monômeros quaternizados (B), é também possível usar as aminas terciárias correspondentes. Neste caso, a quaternização é realizada após a polimerização pela reação do copolímero resultante com agentes de alquilação, tais como os haletos de alquila, os sulfatos de dialquila e os carbonatos de dialquila, ou os haletos de benzila, tais como o cloreto de benzila. Exemplos de agentes de alquilação adequados que podem ser mencionados citam-se o cloreto, brometo e iodeto de metila, cloreto e brometo de etila, sulfato de dimetila, sulfato de dietila, carbonato de dimetila e carbonato de dietila.

Os monômeros aniônicos (C) podem ser usados na polimerização ou na forma dos ácidos livres ou em uma forma parcial ou completamente neutralizada com bases. Bases adequadas para a neutralização são as bases inorgânicas, tais como os hidróxidos de metal alcalino, os carbonatos de metal alcalino e os carbonatos de hidrogênio e a amônia, e as bases orgânicas, tais como aminas, em particular as aminas de álcool. Exemplos específicos que podem ser listados são: a solução de hidróxido de sódio, a solução de hidróxido de potássio, o carbonato de sódio, carbonato hidrogenado de sódio, etanolamina, dietanolamina e trietanolamina.

A polimerização de radicais livres dos monômeros pode ser realizada de acordo com todos os métodos conhecidos, preferência sendo dada aos processos de polimerização de solução e de polimerização de emulsão.

A polimerização é vantajosamente realizada em água. No

entanto, é também possível usar misturas de água e solventes orgânicos polares ou solventes orgânicos polares por si próprios como meio de reação.

Exemplos de solventes orgânicos adequados são os álcoois monoídricos alifáticos e cicloalifáticos, tais como o metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-hexanol e cicloexanol, álcoois poliídricos, por exemplo glicóis, tais como o etileno glicol, o propileno glicol e o butileno glicol, e glicerol, éteres alquílicos de álcoois poliídricos, por exemplo éteres metílicos e etílicos dos referidos álcoois diídricos, álcoois de éter, tais como o dietileno glicol, o trietileno glicol e o dipropileno glicol, éteres cíclicos, tais como o tetraidrofurano e o dioxano, e cetonas, tais como a acetona.

Iniciadores de polimerização adequados são os compostos que se decompõem térmica ou fotoquimicamente (fotoiniciadores) para formar radicais livres.

Entre os iniciadores de polimerização termicamente ativáveis, preferência é dada aos iniciadores com um temperatura de decomposição na faixa de 20 a 180°C, em particular de 50 a 90°C. Exemplos de iniciadores térmicos particularmente preferidos são os compostos peroxo inorgânicos, tais como os peroxidissulfatos (peroxidissulfato de amônio e, preferivelmente, de sódio), peroxossulfatos, percarbonatos e peróxido de hidrogênio; compostos peroxo orgânicos, tais como o peróxido de diacetila, o peróxido de di-terc-butila, o peróxido de diamila, o peróxido de dioctanoíla, o peróxido de didecanoíla, peróxido de dilauroíla, peróxido de dibenzoíla, peróxido de bis(o-tolila), peróxido de succinila, peracetato de terc-butila, permaleato de terc-butila, perisobutirato de terc-butila, perpivalato de terc-butila, peroctoato de terc-butila, perneodecanoato de terc-butila, peróxido de terc-butila, hidroperóxido de terc-butila, hidroperóxido de cumeno, peroxi-2-etilexanoato de terc-butila e peroxidicarbamato dediisopropila, compostos azo, tais como o 2,2'-azobisisobutironitrila, 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrila), diidrocloreto de

2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutiramidina) e diidrocloreto de azobis(2-amidinopropano).

Exemplos de fotoiniciadores adequados são a benzofenona, acetofenona, éter benzoínico, cetonas benzil dialquílicas e derivados destes.

5 Os iniciadores de polimerização são usados em conformidade com as exigências do material a ser polimerizado, usualmente nas quantidades de 0,01 a 15 % em peso, preferivelmente 0,5 a 5 % em peso, em cada caso com base nos monômeros a serem polimerizados, e podem ser usados individualmente ou, para aproveitar os efeitos sinérgicos vantajosos, em  
10 combinação uns com os outros.

Para limitar as massas molares dos copolímeros de acordo com a invenção, reguladores costumeiros podem ser adicionados durante a polimerização, por exemplo compostos mercapto, como o mercaptoetanol, o ácido tioglicólico e o dissulfito de sódio. Quantidades adequadas do regulador  
15 situam-se geralmente de 0,01 a 10 % em peso, preferivelmente de 0,1 a 5 % em peso, com base nos monômeros a serem polimerizados.

A temperatura de polimerização é geralmente de 10 a 200°C, especialmente de 50 a 100°C.

A polimerização é preferivelmente realizada sob pressão atmosférica. Ela pode, porém, também ser realizada em um sistema fechado  
20 sob a pressão autógena que se desenvolva.

Os copolímeros de acordo com a invenção são excelentemente adequados para a dispersão de minerais de argila. Mesmo a adição de quantidades muito pequenas dos copolímeros (por exemplo, de 0,05 a 2 % em  
25 peso, com base no mineral de argila) pode estabilizar dispersões aquosas de minerais de argila.

Os copolímeros de acordo com a invenção são adequados, em particular, como aditivos para detergentes sólidos e líquidos para lavagem de roupa. Eles são caracterizados em relação a isto, em particular, pelas seguintes

propriedades vantajosas de aplicação: Eles dispersam partículas de sujidades de uma maneira excelente e, assim, impedem a redeposição da sujidade sobre o tecido durante a lavagem. Eles, assim, impedem o acinzentamento dos têxteis. Além disso, eles melhoram a detergência primária tanto dos  
5 detergentes líquidos quanto dos sólidos. Isto se aplica particularmente a sujidades particuladas, mas também hidrofóbicas, as sujidades dos tecidos contendo óleo e graxa são removidas mais facilmente. Em particular, as sujidades como terra podem ser removidas com mais facilidade como resultado da adição dos copolímeros de acordo com a invenção. Além disso,  
10 eles podem ser incorporados sem problemas nas formulações detergentes sólidas e líquidas. Com relação a isto, deve-se enfatizar que a estabilidade e a homogeneidade do detergente líquido não são prejudicadas pelos copolímeros de acordo com a invenção. As formações de fase indesejáveis e as precipitações não são observadas mesmo após armazenagem prolongada.

15

## EXEMPLOS

### I. Preparação dos Copolímeros de Acordo com a Invenção

Os pesos moleculares médios  $M_w$  dados abaixo foram determinados de acordo com o método de cromatografia de exclusão de tamanho, com o uso da polimaltotriose linear de distribuição estreita, e da  
20 maltoexose como padrão de calibração.

#### Copolímero 1

246,5 g de água foram inicialmente introduzidos em um vaso de polimerização de 2 litros ajustado com agitador, condensador de refluxo, termômetro interno e funil de gotejamento e, após fluxo com nitrogênio,  
25 aquecido a 80°C. 568,8 g de uma solução aquosa a 50 % de intensidade em peso de metacrilato de polietileno glicol metila ( $M_n$  1000) (alimentação 1), 34,7 g de uma solução aquosa a 45 % de intensidade em peso de sulfato de metila 3-metil-1-vinilimidazólio (alimentação 2), uma mistura de 15 g de mercaptoetanol e 50 g de água (alimentação 3) e uma mistura iniciadora de

5,0 g de diidrocloreto de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) e 80 g de água (alimentação 4), foram então continuamente adicionados por gotejamento (alimentações 1, 2 e 3 em 3 horas, alimentação 4 em 4 horas). Quando a adição do iniciador ficou completa, a mistura de reação foi agitada por mais 1 hora a 80°C, depois outra mistura iniciadora, compreendendo 1,5 g de diidrocloreto de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) e 20 g de água, foi adicionada em uma porção nesta temperatura. Após agitar-se por outras duas horas a 80°C, 2,75 g de peróxido de hidrogênio de 30 % de intensidade em peso foram adicionados, e a mistura foi agitada por outros 30 minutos a 80°C. Após resfriar até temperatura ambiente, a mistura de reação foi filtrada.

Isto deu uma solução polimérica transparente levemente amarelada com um conteúdo de sólidos de 30,4 % em peso e um pH de 4,6. O peso molecular médio  $M_w$  do polímero foi de 4600.

#### Copolímero 2

239,0 g de água foram inicialmente introduzidos em um vaso de polimerização de 2 litros ajustado com agitador, condensador de refluxo, termômetro interno e funil de gotejamento e, após fluxo com nitrogênio, aquecido a 80°C. 51,5 g de uma solução aquosa a 50 % de intensidade em peso de sal sódico de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico (alimentação 1), 109,9 g de uma solução aquosa a 45 % de intensidade em peso de sulfato de metila 3-metil-1-vinilimidazólio (alimentação 2), 449,6 g de uma solução aquosa a 50 % de intensidade em peso de metacrilato de polietileno glicol metila ( $M_n$  1000) (alimentação 3), uma mistura de 9 g de mercaptoetanol e 50 g de água (alimentação 4) e uma mistura iniciadora de 6,0 g de diidrocloreto de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) e 80 g de água (alimentação 5), foram então continuamente adicionados por gotejamento (alimentações 1, 2, 3 e 4 em 3 horas, alimentação 5 em 4 horas). Quando a adição do iniciador ficou completa, a mistura de reação foi agitada por mais 1 hora a 80°C, depois outra mistura iniciadora, compreendendo 1,5 g de

diidrocloreto de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) e 20 g de água, foi adicionada em uma porção nesta temperatura. Após agitar-se por outras duas horas a 80°C, 1,65 g de peróxido de hidrogênio de 30 % de intensidade em peso foram adicionados, e a mistura foi agitada por outros 30 minutos a 80°C.

5 Após resfriar até temperatura ambiente e filtrar, 3,6 g de uma solução de hidróxido de sódio a 10 % em peso de intensidade foram adicionados ao filtrado.

Isto deu uma solução polimérica transparente levemente amarelada com um conteúdo de sólidos de 30,7 % em peso e um pH de 6,5. O peso molecular médio  $M_w$  do polímero foi de 6100.

### Copolímero 3

243,7 g de água foram inicialmente introduzidos em um vaso de polimerização de 2 litros ajustado com agitador, condensador de refluxo, termômetro interno e funil de gotejamento e, após fluxo com nitrogênio, aquecido a 80°C. Uma mistura de 20,7 g de ácido metacrílico e 40 g de água (alimentação 1), 64,7 g de uma solução aquosa a 60 % de intensidade em peso de cloreto de dialildimetilamônio (alimentação 2), 480,9 g de uma solução aquosa a 50 % de intensidade em peso de metacrilato de polietileno glicol metila ( $M_n$  1000) (alimentação 3), uma mistura iniciadora de 9 g de mercaptoetanol e 50 g de água (alimentação 4) e uma mistura iniciadora de 6,0 g de diidrocloreto de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) e 80 g de água (alimentação 5), foram continuamente adicionados por gotejamento (alimentações 1, 2, 3 e 4 em 3 horas, alimentação 5 em 4 horas). Quando a adição do iniciador ficou completa, a mistura de reação foi agitada por mais 1 hora a 80°C, outra mistura iniciadora, compreendendo 1,5 g de diidrocloreto de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) e 20 g de água, foi adicionada em uma porção nesta temperatura. Após agitar-se por outras duas horas a 80°C, 1,65 g de peróxido de hidrogênio de 30 % de intensidade em peso foram adicionados, e a mistura foi agitada por outros 30 minutos a 80°C. Após

resfriar até temperatura ambiente e filtrar, 75 g de uma solução de hidróxido de sódio a 10 % de intensidade em peso foram adicionados ao filtrado.

Isto deu uma solução polimérica transparente levemente amarelada com um conteúdo de sólidos de 28,8 % em peso e um pH de 6,5. O peso molecular médio  $M_w$  do polímero foi de 9800.

#### Copolímero 4

197,0 g de água foram inicialmente introduzidos em um vaso de polimerização de 2 litros ajustado com agitador, condensador de refluxo, termômetro interno e funil de gotejamento e, após fluxo com nitrogênio, aquecido a 80°C. 417,9 g de uma solução aquosa a 50 % de intensidade em peso de metacrilato de polietileno glicol metila ( $M_n$  1000) (alimentação 1), 92,1 g de uma solução aquosa a 50 % de intensidade em peso de cloreto de metacrilamidopropiltrimetilamônio (alimentação 2), uma mistura de 13 g de mercaptoetanol e 50 g de água (alimentação 3) e uma mistura iniciadora de 5,1 g de dicloridreto de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) e 80 g de água (alimentação 4), foram continuamente adicionados por gotejamento (alimentações 1, 2 e 3 em 3 horas, alimentação 4 em 4 horas). Quando a adição do iniciador ficou completa, a mistura de reação foi agitada por mais 1 hora a 80°C, depois outra mistura iniciadora, compreendendo 1,3 g de dicloridreto de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) e 20 g de água, foi adicionada em uma porção nesta temperatura. Após agitar-se por outras duas horas a 80°C, 1,95 g de peróxido de hidrogênio de 30 % de intensidade em peso foram adicionados, e a mistura foi agitada por outros 30 minutos a 80°C. Após resfriar até temperatura ambiente, a mistura de reação foi filtrada.

Isto deu uma solução polimérica transparente levemente amarelada com um conteúdo de sólidos de 32,7 % em peso e um pH de 5,6. O peso molecular médio  $M_w$  do polímero foi de 5000.

#### Copolímero 5

250,1 g de água foram inicialmente introduzidos em um vaso

de polimerização de 2 litros ajustado com agitador, condensador de refluxo, termômetro interno e funil de gotejamento e, após o fluxo com nitrogênio, aquecido a 80°C. 51,5 g de uma solução aquosa a 50 % de intensidade em peso de sal sódico de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico (alimentação 1), 54,0 g de uma solução aquosa a 50 % de intensidade em peso de cloreto de metacrilamidopropiltrimetilamônio (alimentação 2), 489,8 g de uma solução aquosa a 50 % de intensidade em peso de metacrilato de polietileno glicol metila ( $M_n$  1000) (alimentação 3), uma mistura de 9 g de mercaptoetanol e 50 g de água (alimentação 4) e uma mistura iniciadora de 6,0 g de dicloridreto de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) e 80 g de água (alimentação 5), foram então continuamente adicionados por gotejamento (alimentações 1, 2, 3 e 4 em 3 horas, alimentação 5 em 4 horas). Quando a adição do iniciador ficou completa, a mistura foi agitada por mais 1 hora a 80°C, depois outra mistura iniciadora, compreendendo 1,5 g de dicloridreto de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) e 20 g de água, foi adicionada em uma porção nesta temperatura. Após agitar-se por outras duas horas a 80°C, 1,65 g de peróxido de hidrogênio de 30 % de intensidade em peso foram adicionados, e a mistura foi agitada por outros 30 minutos a 80°C. Após resfriar até temperatura ambiente e filtrar, 0,8 g de uma solução de hidróxido de sódio a 10 % de intensidade em peso foi adicionado ao filtrado.

Isto deu uma solução polimérica transparente levemente amarelada com um conteúdo de sólidos de 30,2 % em peso e um pH de 6,5. O peso molecular médio  $M_w$  do polímero foi de 6500.

## II. Uso dos Copolímeros de Acordo com a Invenção em Detergentes de Lavagem de Roupas

As detergências primárias e secundárias dos copolímeros de acordo com a invenção foram determinadas.

Para as experiências de lavagem, uma formulação detergente de lavagem de roupa, sólida, com base no zeólito (LD 1), uma formulação

detergente de lavagem de roupa, sólida, com base em fosfato (LD 3) e uma formulação detergente de lavagem de roupa, líquida (LD 2) foram usadas, cujas composições são dadas na Tabela 1. As condições de lavagem são listadas na Tabela 2.

5

TABELA 1

	LD 1	LD 2	LD 3
Ingredientes	[% em peso]	[% em peso]	[% em peso]
Alquilbenzenossulfonato linear	5,0		20,0
Sulfato de alquila C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>		26,7	
Sulfato de álcool graxo C <sub>12</sub> x 2 EO		7,1	
Oxo álcool C <sub>13</sub> C <sub>15</sub> x 7 EO	5,0		
Alcool graxo C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> x 7 EO		6,0	
Sabão	1,4		
Ácido graxo de coco		5,0	
Hidróxido de potássio		1,4	
Citrato de sódio x 2 H <sub>2</sub> O		2,1	
Zeólito A	30,0		
Trifosfato pentassódico			20,0
Carbonato de sódio	12,0		10,0
Metassilicato de sódio x 5 H <sub>2</sub> O	3,6		4,5
Tetraborato dissódico		2,2	
Perborato de sódio monohidrato	20,0		
Tetraacetileno diamina	6,0		
Metilpropilglicol		10	
Sulfato de sódio	7,0		25,0
Água	ad 100	ad 100	ad 100

TABELA 2

Condições de lavagem	
Dispositivo	Laundry-o-meter da Atlas, Chicago, USA
Líquido de lavagem	250 ml
Tempo de lavagem	30 minutos a 40°C (LD 1 e 2) 20 minutos a 25°C (LD 3)
Concentração do detergente	4,0 g/litro (LD 1 e 2) 2,0 g/litro (LD 3)
Dureza da água	3 mmoles/l Ca:Mg:HCO <sub>3</sub> 4:1:8 (LD 1 e 2) 1 mmol/l Ca:Mg: HCO <sub>3</sub> 4:1:8 (LD 3)
Relação do líquido	1:12,5
Ciclos de lavagem	1
Adição do copolímero	2,5 % em peso, com base na respectiva LD
Tecido de teste	5,0 g de tecido de algodão 221 (branqueado, peso por área unitária 132 g/m <sup>2</sup> ) 5,0 g de tecido misturado 768 (poliéster:algodão 65:35, branqueado, peso por área unitária 155 g/m <sup>2</sup> )
Tecido sujo	10 g de tecido de algodão 290 (sarja, branqueado, peso por área unitária 193 g/m <sup>2</sup> ),

	sujo com uma mistura de 3 tipos de argila a 1:1:1 (proporção de silicato de Na/Al do tecido sujo de 4,53 % em peso; refletância inicial 17,3 %)
Tipos de argila	Niederahr red-burning clay 178/RI Hessian brown-burning manganese clay 262 Yellow-burning clay 158/G todas da Jäger KG, Hilgert, Alemanha

Para determinar a detergência primária, o grau de brancura do tecido sujo foi medido antes e após a lavagem com o uso de um fotômetro Datacolor (Elrepho<sup>®</sup> 2000) mediante referência à refletância (%). Quanto mais elevado o valor da refletância, melhor a detergência primária.

5

Os resultados obtidos acham-se resumidos na Tabela 3.

TABELA 3

Detergente	Aditivo Copolímero (2,5% em peso)	Algodão 290
		Refletância em %
Não lavado		17,3
LD 1	Sem	22,1
LD 1	Copolímero 1	24,1
LD 1	Copolímero 2	23,8
LD 1	Copolímero 3	25,6
LD 1	Copolímero 4	25,0
LD 1	Copolímero 5	24,9
LD 2	Sem	21,5
LD 2	Copolímero 1	23,1
LD 2	Copolímero 2	23,3
LD 2	Copolímero 3	24,1
LD 2	Copolímero 4	23,6
LD 2	Copolímero 5	23,8
LD 3	Sem	18,1
LD 3	Copolímero 1	20,0
LD 3	Copolímero 2	19,7
LD 3	Copolímero 3	20,4
LD 3	Copolímero 4	19,7
LD 3	Copolímero 5	19,6

Para determinar a detergência secundária, o acinzentamento do tecido de teste branco foi medido pela determinação do grau de brancura antes e após a lavagem, usando-se um fotômetro Datacolor (Elrepho 2000) por referência à reflectância (%). Quanto maior a queda nos grau de brancura, maior o acinzentamento do tecido, e vice-versa.

Os resultados obtidos acham-se resumidos na Tabela 4.

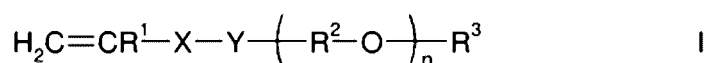
TABELA 4

Detergente	Aditivo Copolímero (2,5% em peso)	Algodão 221	Tecido misturado 768
		Reflectância em %	Reflectância em %
Não lavado		83,2	84,9
LD 1	Sem	51,3	57,4
LD 1	Copolímero 1	55,6	60,0
LD 1	Copolímero 2	54,8	59,5
LD 1	Copolímero 3	56,78	60,8
LD 1	Copolímero 4	55,9	59,4
LD 1	Copolímero 5	54,5	58,9
LD 2	Sem	42,6	54,6
LD 2	Copolímero 1	48,3	58,3
LD 2	Copolímero 2	47,5	57,0
LD 2	Copolímero 3	49,4	58,3
LD 2	Copolímero 4	48,4	57,7
LD 2	Copolímero 5	47,4	57,7
LD 3	Sem	52,9	54,6
LD 3	Copolímero 1	59,2	59,7
LD 3	Copolímero 2	58,2	59,1
LD 3	Copolímero 3	60,3	58,9
LD 3	Copolímero 4	58,0	55,7
LD 3	Copolímero 5	59,0	59,0

## REIVINDICAÇÕES

1. Copolímero, caracterizado pelo fato de que compreende, na forma copolimerizada,

(A) de 60 a 99 % em peso de pelo menos um monômero de óxido de polialquileno monoetilenicamente insaturado da fórmula I



em que as variáveis têm os seguintes significados:

X é -CH<sub>2</sub>- ou -CO-, se Y for -O-;

é -CO-, se Y for -NH-;

Y é -O- ou -NH-;

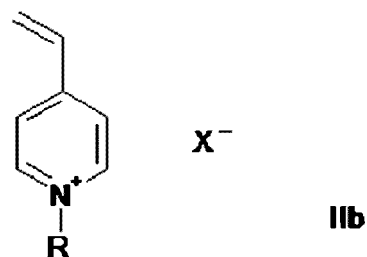
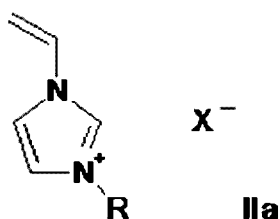
R<sup>1</sup> é hidrogênio ou metila;

R<sup>2</sup> são radicais alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> idênticos ou diferentes, os quais podem ser dispostos em blocos ou aleatoriamente;

R<sup>3</sup> é hidrogênio ou alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

n é um número inteiro de 3 a 50,

(B) 1 a 40 % em peso de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado contendo nitrogênio quaternizado, de fórmula IIa e IIb



em que as variáveis têm os seguintes significados:

R é alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou benzila;

X- é haleto, sulfato de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilsulfonato C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e carbonato de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

(C) 0 a 39 % em peso de monômeros aniônicos monoetilenicamente

insaturados e

(D) 0 a 30 % em peso de outros monômeros não iônicos monoetilenicamente insaturados

e têm um peso molecular médio  $M_w$  de 2000 a 100.000.

2. Copolímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende, na forma copolimerizada, como monômero (A), pelo menos um monômero de fórmula I, em que as variáveis têm os seguintes significados:

X é -CO- ou -CH<sub>2</sub>-

Y é -O-;

R<sup>1</sup> é hidrogênio ou metila;

R<sup>2</sup> é etileno, propileno ou misturas destes;

R<sup>3</sup> é metila

n é um número inteiro de 5 a 30.

3. Copolímero de acordo com as reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato de que compreende, na forma copolimerizada, de 60 a 98 % em peso do monômero (A), 1 a 39 % em peso do monômero (B) e 1 a 39 % em peso do monômero (C).

4. Copolímero de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a relação em peso de (A) para (B) é  $\geq 2:1$  e, para o caso em que os copolímeros compreendam um monômero (C) na forma copolimerizada, a relação em peso da (A) para (C) é também  $\geq 2:1$ .

5. Uso dos copolímeros como definidos nas reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de ser como dispersantes para minerais de argila.

RESUMO

“COPOLÍMERO COMPREENDENDO ÓXIDO DE POLIALQUILENO E NITROGÊNIO QUATERNIZADO, E, USO DO MESMO”

A invenção diz respeito a copolímeros que compreendem, 5  
neles polymerizados, (A) de 60 a 90 % em peso de pelo menos um monômero de óxido de polialquileno monoetilenicamente insaturado de fórmula geral (I), em que X representa -CH<sub>2</sub>- ou -CO-, se Y representa -O-; -CO- se Y representa -NH, Y representa -O- ou -NH-; R<sup>1</sup> representa hidrogênio ou metila; R<sup>2</sup> representa os mesmos ou diferentes grupos alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> que 10  
podem ser lineares ou ramificados e que podem ser dispostos em blocos ou aleatoriamente; R<sup>3</sup> representa hidrogênio ou uma alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; n é um número inteiro de 3 a 50, (B) de 1 a 40 % em peso de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado nitrogenoso quaternizado, (C) de 0 a 39 % em peso de monômeros monoetilenicamente insaturados aniônicos, e 15  
(D) de 0 a 30 % em peso de outros monômeros monoetilenicamente insaturados não iônicos e têm e têm um peso molecular médio M<sub>w</sub> de 2000 a 100000. A invenção também diz respeito ao uso dos referidos copolímeros como dispersantes para minerais argilosos.