



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014010918-4 B1



(22) Data do Depósito: 07/11/2012

(45) Data de Concessão: 15/12/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO, E, MÉTODO PARA PREPARAR TELÔMEROS DE ÓXIDO DE FÓSFORO

(51) Int.Cl.: C08F 220/06; C08F 220/08; C08F 2/38.

(30) Prioridade Unionista: 04/10/2012 US 13/644600; 11/11/2011 US 61/558802.

(73) Titular(es): ROHM AND HAAS COMPANY.

(72) Inventor(es): C. DAMIEN RODOWSKI; BARRY WEINSTEIN; CHARLES J. RAND.

(86) Pedido PCT: PCT US2012063774 de 07/11/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/070644 de 16/05/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 06/05/2014

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO, E, MÉTODO PARA PREPARAR TELÔMEROS DE ÓXIDO DE FÓSFORO. A presente invenção fornece composições compreendendo partículas ou aglomerados de um ou mais telômero de óxido de fósforo ou cotelômero ((co) telômero) de um ou mais ácidos carboxílicos insaturados ou anidridos tendo um tamanho de partícula médio de 2 (Mi)m a 1 mm, preferivelmente de 5 a 500 (Mi)m, preferivelmente, compreendendo pelo menos um grupo anidrido de ácido carboxílico. Além do mais, a presente invenção fornece métodos compreendendo polimerização por adição de solução aquosa uma mistura de monômero de um ou mais ácido carboxílico insaturado na presença de um composto de óxido de fósforo ácido ou sal, secagem do copolímero resultante a uma temperatura de 120 a 230°C e redução do seu tamanho de partícula para preparar a partícula ou aglomerado; métodos ainda podem compreender reagir a partícula ou aglomerado de (co)telômero com um ou mais poliéter poliol, alquil poliéter poliol, poliéter amina ou alquil poliéter amina, com aquecimento, para formar um polímero alveolar usado, por exemplo, como um superplastificante ou dispersante.

“COMPOSIÇÃO, E, MÉTODO PARA PREPARAR TELÔMEROS DE ÓXIDO DE FÓSFORO”

[0001] A presente invenção refere-se a polímeros alveolares de telômeros de hipofosfito de tamanho de partícula pequeno de ácidos carboxílicos insaturados e anidridos. Mais particularmente, refere-se a telômeros de óxido de fósforo e cotelômeros de ácido (met) acrílico e anidrido metacrílico e métodos para preparar polímeros alveolares deles.

[0002] Melhores superplastificantes de redução de alto teor de água para misturas de cimento incluem poli(etileno glicol) ésteres encapados com alquila de poli(ácido metacrílico), p-MAA.

[0003] Predominantemente, estes são fabricados por meio de copolimerização de metoxipolietilenoglicol metacrilato com ácido metacrílico (MAA) ou por poliglicol encapado com metila isto é, Carbowax™ (The Dow Chemical Co., Midland, MI) esterificação de p-MAA. Tais polímeros e copolímeros são preparados convencionalmente com polimerização em transferência de cadeia contendo enxofre ou altas concentrações de iniciador ($\gg 0,01\%$) para dar polímeros tendo um peso molecular menor que 15.000 daltons. Entretanto, tais polímeros não são termicamente estáveis o que limita muito sua flexibilidade de processamento e limita a facilidade com a qual pode-se prepará-los.

[0004] Superplastificantes também podem ser fabricados por meio de esterificação de poliglicol capeada por alquila ou metila ou amidação de aminopoliglicol de precursores do polímero de solução de policarboxilato atualmente disponível, tais como pMAA. Em tais métodos, usuários frequentemente removem toda água por destilação ajudada por solvente, remoção à vácuo ou pulverização de gás inerte antes de reagir os poliácidos conforme descrito na patente U.S. 5670578 a Shawl.

[0005] Pedido de patente U.S. no. 2009/0182061 A, de Mora et al. de Coatex S.A.S., descreve grupos laterais polioxialquilados de enxerto em

polímeros contendo grupo carboxila (met)acrílico seco por pulverização na presença de um catalisador ácido. Diz-se que o processo é rápido, baixo custo de processamento na ausência de solvente. Os polímeros (met)acrílicos são secos por pulverização em um secador por atomização. Entretanto, os métodos para preparar os (polímeros e copolímeros pMAA) em Moro et al. fornecem um baixo rendimento mediante esterificação ou amidação resultante de uma reação secundária causada por decomposição do reagente que forma cadeia lateral de polioxiálquila. O rendimento de um processo como este o torna indesejável na prática.

[0006] Acredita-se ter resolvido o problema de fornecer um precursor de polímero de solução de policarboxilato mais reativos em uma forma sólida ou seca para preparar polímeros alveolares, tais como os usados como superplastificantes, modificadores de reologia e estabilizantes coloidais, de maneira tal que usuários não precisem remover água deles antes do uso.

DECLARAÇÃO DA INVENÇÃO

[0007] De acordo com a presente invenção, composições de precursor de polímero alveolar policarboxilato compreendem partículas ou aglomerados de um ou mais telômeros de óxido de fósforo de ácidos carboxílicos insaturados e anidridos tendo um tamanho de partícula médio de 2 µm a 1 mm ou até 700 µm ou, preferivelmente, 5 µm ou mais ou, preferivelmente, 10 µm ou mais, mais preferivelmente, até 500 µm, particularmente, até 175 µm. Os precursores de polímero alveolar de policarboxilato são óxido de fósforo contendo telômeros e cotelômeros de ácido (met) acrílico e anidrido metacrílico.

[0008] A presente invenção fornece (co)telômeros de ácido carboxílico insaturados de óxido de fósforo tendo um peso molecular numérico médio (Mw) de 1.000 a 20.000 ou, preferivelmente, 2.000 ou mais ou, preferivelmente, 15.000 ou menos ou mais preferivelmente, 10.000 ou menos.

[0009] Os (co)telômeros de óxido de fósforo da presente invenção

compreendem o resíduo de polimerização de (i) de 20 a 100 % em peso, preferivelmente, 40 % em peso ou mais ou, preferivelmente, 60 % em peso ou mais ou, preferivelmente, 99.2 % em peso ou menos ou mais preferivelmente, 90 % em peso ou menos de unidades polimerizadas que carregam grupos ácido carboxílico ou sal, com base no peso total de reagentes usados para preparar o (co)telômero.

[00010] Preferivelmente, os (co)telômeros de óxido de fósforo da presente invenção compreendem pelo menos 0,8 % em peso de grupos de anidrido metacrílico, com base no peso total de unidades polimerizadas ácidas, conforme determinado por espectroscopia de infravermelho de transformação de Fourier (FTIR) ou 2 % em peso ou mais ou, preferivelmente, 10 % em peso ou mais ou mais preferivelmente, 20 % em peso ou mais ou ainda mais preferivelmente, 30 % em peso ou mais ou até 70 % em peso ou, preferivelmente, até 50 % em peso.

[00011] Em um outro aspecto da presente invenção, métodos para preparar precursores de polímero alveolar de (co)telômeros de óxido de fósforo que compreendem polimerização em solução aquosa de uma mistura de monômero de um ou mais ácido carboxílico insaturado, preferivelmente ácido acrílico ou ácido metacrílico, na presença de um óxido de fósforo contendo composto, por exemplo, com um agente de transferência de cadeia, secagem o copolímero resultante e reduzindo seu tamanho de partícula.

[00012] A secagem dos (co)telômeros de óxido de fósforo de presentes invenção podem compreender secagem por pulverização e extrusão por fusão. Redução do tamanho de partícula dos (co)telômeros de óxido de fósforo da presente invenção podem compreender qualquer um dos métodos conhecidos na tecnologia incluindo moagem, trituração ou cominuição, esmagamento ou criomoagem.

[00013] Os métodos de preparar os polímeros alveolares da presente invenção ainda podem compreender reagir as partículas ou aglomerados

(co)telômero de óxido de fósforo com um ou mais poliéter poliol, alquil poliéter poliol, poliéter amina ou alquil poliéter amina, com aquecimento, para formar um polímero alveolar. Preferivelmente, tal reação pode acontecer em reator de lote de tanque agitado padrão, um reator contínuo, tais como, por exemplo, um reator de tanque agitado contínuo (CSTR), uma extrusora ou em uma coluna de troca ou por síntese combinatorial de fase sólida.

[00014] Em um outro aspecto da presente invenção, polímeros alveolares compreendem óxido de fósforo contendo polímeros de espinha dorsal de ácido (met) acrílico tendo um peso molecular da espinha dorsal do polímero de 1.000 a 20.000 ou, preferivelmente, 2.000 ou mais ou, preferivelmente, 15.000 ou menos ou mais preferivelmente, 1 0.000 ou menos e uma ou mais cadeias laterais poliéter poliol, alquil poliéter poliol, poliéter amina ou alquil poliéter amina ligadas à espinha dorsal por meio de uma ligação de éster de ácido carboxílico.

[00015] Preferivelmente, os telômeros de óxido de fósforo da presente invenção têm em média pelo menos um átomo de fósforo no polímero que é ligada a um átomo de carbono da espinha dorsal do polímero, conforme determinado por $^{31}\text{-P}$ RMN, como um grupo terminal ou pendente. Pelo menos um átomo de fósforo na espinha dorsal de polímero pode ser ligado a dois átomos de carbono, como um fosfinato ao longo da cadeia de carbono, tais como um terminal dialquil fosfinato ou um fosfonato.

[00016] De acordo com a presente invenção, os (co)telômeros de óxido de fósforo compreendem de 2 a 20 % em peso, preferivelmente, 4 % em peso ou mais ou, preferivelmente, 15 % em peso ou menos de um composto contendo óxido de fósforo que pode ser um, tais como, por exemplo, ácidos fosfônicos ou seus sais inorgânicos ou amônio, por exemplo, metal alcalino terroso, tais como sódio sais, dialquila C_1 a C_4 ou trialquila ou fenil fosfitos, tais como dietil fosfito, dimetil fosfito hidrogênio ou difenil fosfito; ácido ortofósforo ou sais destes, em particular sais de metal alcalino, especialmente sais

de sódio; ou um composto de hipofosfito ou seu sal, tais como, por exemplo, hipofosfito de sódio, com base no peso total de reagentes (isto é, monômeros e fosfonato ou composto de hipofosfitos) usados para preparar o telômero.

[00017] Os (co)telômeros de óxido de fósforo podem ser homotelômeros de ácidos carboxílicos insaturados, isto é, feitos de compostos de ácido metacrílico e ácido de fósforo ou ácido de hipofósforo e seus sais que podem servir como agentes de transferência de cadeia. Também, cotelômeros de óxido de fósforo de ácido carboxílico insaturado feitos com monômeros adicional, tais como monômeros de vinila como alquil C₁ a C₁₈ acrilatos e estireno.

[00018] As composições de polímero da presente invenção podem compreender pós, pelotas ou grânulos dos (co)telômeros de óxido de fósforo de ácidos carboxílicos insaturados ou anidridos ou suspensões destes em carreadores não aquosos, tais como óleos, por exemplo, óleos vegetais, glicóis, poliglicóis, éteres, glicol éteres, glicol ésteres e álcoois, preferivelmente tendo um teor de sólidos de 50 % em peso ou mais ou mais preferivelmente, 70 % em peso ou mais.

[00019] A presente invenção compreende métodos para preparar telômeros de óxido de fósforo compreende secagem um ou mais (co)telômero de ácido metacrílico a uma temperatura de 120 a 230 °C, preferivelmente, 140 °C ou mais ou, preferivelmente, 220 °C ou menos. A secagem pode acontecer em uma extrusora, amassador ou amassador do reator, secador de leito fluido, evaporador, misturador aquecido e qualquer uma das seguintes secagens por pulverização.

[00020] Da forma aqui usada, o termo “unidades polimerizadas ácidas” refere-se a anidridos carboxílicos, ácidos carboxílicos e sais destes. Anidridos carboxílicos de ácido metacrílico podem formar das funções ácidas de unidades polimerizadas ácidas vizinhas ao longo de uma cadeia de telômero única, de funções ácidas de unidades polimerizadas ácidas distais ao longo de uma cadeia de telômero única ou de funções ácidas de cadeias de telômero separadas.

[00021] Da forma aqui usada o termo óxido de fósforo refere-se a qualquer óxido de fósforo no estado de oxidação +3 ou +1.

[00022] Da forma aqui usada, o termo “tamanho de partícula médio” refere-se a um tamanho de partícula médio determinado por análise de tamanho de partícula de difração de laser.

[00023] Da forma aqui usada, o termo “com base no peso total de monômeros” refere-se ao peso total de monômeros de adição, tais como, por exemplo, ácidos carboxílicos insaturados e monômeros de vinila.

[00024] Da forma aqui usada, o termo “peso total de reagentes” de um polímero é o peso de sólidos totais de uma mistura de monômero usado para preparar o polímero, incluindo fosfonato ou composto de hipofosfitos ou seus sais e qualquer outro agente de composto de transferência de cadeia.

[00025] Da forma aqui usada, o termo “Espectroscopia de infravermelho de transformação de Fourier (FTIR)” significa que cria um espectro medido usando um espectrômetro de ThermoNicolet™6700 FTIR (Thermo Fisher Scientific Waltham, MA) com um acessório de refletância total atenuada por diamante de Specac Golden Gate de temperatura variável (ATR) (Specac Inc (USA) Cranston, RI), parâmetros de coleta de dados a 4 cm^{-1} resoluções, apodização de Happ-Genzel de 16 varreduras e nenhum carregamento zero. O acessório ATR foi preaquecido na temperatura desejada e então uma película de uma solução aquosa de um telômero de ácido hipofosfito metacrílico a cerca de 6000 daltons foi fundido ao cristal de ATR. Espectros foram continuamente medidos com o tempo.

[00026] Da forma aqui usada, o termo “peso molecular” ou “Mw” refere-se a um peso molecular numérico médio conforme determinado por cromatografia de permeação de gel aquoso (GPC) usando um sistema HPLC Agilent 1100 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA) equipado com uma bomba isocrática, desgaseificador a vácuo, auto-amostrador de tamanho de injeção variável e aquecedor de coluna. O detector foi um Refractive Index

Agilent 1100 HPLC G1362A. O software usado para dispor em gráfico o peso molecular numérico médio foi um Agilent ChemStation, versão B.04.02 com Agilent GPC-add na versão B.01.01. O ajuste da coluna foi TOSOH Bioscience TSKgel G2500PWxl 7.8 mm ID X 30 cm, coluna 7 µm (P/N 08020) (TOSOH Bioscience USA South San Francisco, CA) e uma coluna TOSOH Bioscience TSKgel GMPWxl 7.8 mm ID X 30 cm, 13 µm (P/N 08025). U, tampão de fosfato de 20 mM em MilliQ HPLC Waters, pH -7.0 foi usado como na fase móvel. A vazão foi 1,0 mL/minuto. Um volume de injeção típico foi 20 µL. O sistema foi calibrado usando poli(ácido acrílico), sais de Na Mp 216 a Mp 1.100.000, com Mp 900 a Mp 1.100.000 padrões da American Polymer Paterns (Mentor, OH).

[00027] Da forma aqui usada, o termo “(co)telômero” refere-se tanto a homotelômeros quanto cotelômeros, em que um homotelômero é o produto de reação de um ácido carboxílico insaturado monômero e um ou mais composto contendo óxido de fósforo.

[00028] Da forma aqui usada, o termo “% em peso” refere-se a porcentagem em peso.

[00029] Da forma aqui usada, o termo “RMN P³¹” significa uma análise de amostras de polímero ou telômero preparada adicionando 0,4 -0,5 g de uma solução aquosa de analito de polímero ou telômero a 40 -45 % de sólidos a 0,5 g de D₂O (Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO) e misturando, seguido colocando o polímero da solução em um tubo de RMN 500 Mz de 17,8 cm (7”) e analisando usando uma RMN de múltiplos núcleos de 500 MHz Bruker completamente desacoplado com 12000 aquisições tendo largura de oscilação de 14705 Hz e Atraso de pulso de 2 segundos (Bruker, Billerica, MA).

[00030] Todas as faixas citadas são inclusivas e podem ser combinadas. Por exemplo, uma temperatura descrita de 120 a 230 °C, preferivelmente, 140 °C ou mais ou, preferivelmente, 220 °C ou menos, pode incluir uma temperatura de 120 a 140°C, de 120 a 220°C, de 140 a 220°C, de

140 a 230°C, de 120 a 230°C e de 220 a 230°C.

[00031] A menos que de outra forma indicado, todas as unidades de temperatura e pressão são temperatura ambiente e pressão padrão.

[00032] Todas as frases compreendendo parênteses denotam qualquer um ou ambos dos assuntos em parênteses incluídos e sua ausência. Por exemplo, a frase “(co)telômero” inclui, na alternativa, telômeros e cotelômeros.

[00033] Observou-se que (co)telômeros de óxido de fósforo secos por pulverização dos ácidos carboxílicos insaturados ou seus anidridos reagem mais rápido e mais eficientemente com poliol aminas ou poliol éteres que telômeros de não óxido de fósforo. Tais telômeros não requerem catalisadores e estabilizantes. Ainda, na formação de polímeros alveolares de telômeros de óxido de fósforo de ácidos carboxílicos insaturados ou anidridos e alquil polietileno glicóis, o tamanho de partícula do telômero exerceu um papel significativo na eficiência. Pelo menos uma diminuição de 25 % no rendimento da esterificação nas mesmas condições de reação é vista movendo de um 5.9 um a um 215.2 um material de partida. Desta maneira, os (co)telômeros de óxido de fósforo da presente invenção são particularmente precursores atrativos para modificação para preparar polímeros alveolares em virtude de eles poderem ser enviados na forma seca e processados rapidamente em condições de demanda, por exemplo, alto calor.

[00034] Além do mais, (co)telômeros de óxido de fósforo de tamanho de partícula pequeno apresentam reatividade com polióis, amino-polióis álcoois e aminas primárias e secundárias tanto complexas quanto simples. O resultado é um produto de maior qualidade com menos resíduo e álcoois de baixo peso molecular. Tal reatividade torna os (co)telômeros da presente invenção intermediários extremamente versáteis para a preparação de uma miríade de produtos de mistura de cimento, agentes tensoativos poliméricos e construtores de detergente; tal reatividade também torna os telômero de óxido de fósforo da presente invenção usados como aglutinantes de termocura com

vários reticulantes e extensores orgânicos, tais como dextrose; e como dispersantes de pigmento. Além do mais, os telômeros da presente invenção são resistentes à degradação e requerem no antioxidante para formar composições ou formulações estáveis em prateleira de polímero.

[00035] Os (co)telômeros de óxido de fósforo de tamanho de partícula pequeno da presente invenção têm em média pelo menos um átomo de fósforo na espinha dorsal de polímero que é ligado a um átomo de carbono, conforme determinado por $^{31}\text{-P}$ RMN, como um grupo terminal, tais como um fosfinato ou fosfonato tendo uma espinha dorsal de vinila de substituinte de polímero. Pelo menos um átomo de fósforo na espinha dorsal de polímero pode ser ligado a dois átomos de carbono, como um fosfito ao longo da cadeia de carbono, tais como um difosfinato tendo duas espinhas dorsais de vinila de substituinte de polímeros. As estruturas variadas de tais polímeros são conforme descrito na patente U.S. no. 5294686 de Fiarman et al.

[00036] De acordo com a presente invenção, (co)telômeros de óxido de fósforo de tamanho de partícula pequeno da presente invenção podem ser preparados por polimerização de fosfonato ou hipofosfito de transferência de cadeia de ácido (met) acrílico (MAA) por métodos de polimerização por adição de solução aquosa convencional na presença de um composto contendo óxido de fósforo e um composto iniciador e secagem para desidratá-los a uma temperatura de 120°C ou maior e até 230°C ou 140°C ou maior, preferivelmente, 180°C ou maior, e, preferivelmente, 220°C ou menos. Tempo de aquecimento é reduzido em maiores temperaturas, tais como em uma extrusora e geralmente pode variar de 5 minutos a 8 horas, preferivelmente, 10 minutos ou mais ou, preferivelmente, 2 horas ou menos, mais preferivelmente, 15 a 30 minutos, seguido por redução do tamanho de partícula do polímero seco.

[00037] Polimerização por adição pode ser realizada por métodos de polimerização em solução aquosa convencionais na presença de um iniciador,

tais como, por exemplo, um sal de persulfato ou um bis-nitrila.

[00038] No caso onde secagem inicial é seguida por aquecimento, tais como secagem por pulverização e aquecimento adicional, o aquecimento adicional acontece acima das temperaturas citadas por um período de 5 minutos ou mais ou a 90 minutos, preferivelmente, 60 minutos ou menos, mais preferivelmente, 10 a 30 minutos.

[00039] Polímeros de ácidos carboxílicos insaturados, por exemplo, ácido (met) acrílico tendo um peso molecular numérico médio menor que 20.000 e seus (co)polímeros correspondentes são prontamente feitos como (co)telômeros por polimerização na presença de hipofosfito ou fosfonatos ou um sal dos mesmos.

[00040] Métodos de secagem adequados podem incluir um ou mais em combinação de, por exemplo, extrusão, tais como em uma extrusora de parafuso simples ou parafuso gêmeo; amassamento, tais como em um amassador de haste simples ou haste gêmea, misturador de banbury ou um Amassador de Buss-Reator ou Extrusora/misturador alternativo de parafuso único; evaporação, tais como em um evaporador de película limpa ou vaso evaporador de película pendente; misturador aquecido, tais como em um reator de tanque agitado contínuo (CSTR) ou misturadores de rotor gêmeo e simples, por exemplo, PLOUGHSHARE™ Mixers (Littleford Day Inc., Florence, KY), misturadores de braço duplo, misturador de pá sigma ou misturador/compositor de alta intensidade vertical; secagem por pulverização acoplado com secagem em maior temperatura adicional, tais como secadores de leito fluidizado, secadores de tambor ou secadores de esteira.

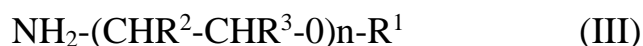
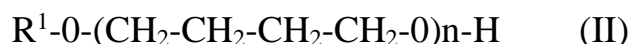
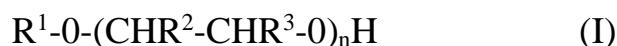
[00041] Os (co)telômeros de óxido de fósforo de tamanho de partícula pequeno da presente invenção podem ser preparados por vários métodos conhecidos de secagem e reduzindo tamanho de partícula.

[00042] Métodos adequados de reduzir tamanho de partícula podem incluir, por exemplo, moagem, trituração com bola, esmagamento e trituração.

[00043] Os (co)telômeros de tamanho de partícula pequeno da presente invenção encontram muitos usos, por exemplo, como aglutinantes em pó de termocura em combinação com polióis, poliaminas, alcanolaminas, polissacarídeos ou açúcares de redução; como dispersantes de pigmento, especialmente na forma de sais; e como intermediários para preparar polímeros alveolares de policarboxilato tendo um ou mais poliéter poliol, alquil poliéter poliol, poliéter amina ou alquil poliéter amina, tais como um alcoxi(poli)oxialquilenos éster ou cadeia lateral da amida, tais como, por exemplo, um metoxipolietilenoglicol éster cadeia lateral.

[00044] Cadeias laterais funcionais de alcoxi(poli)oxialquilenos adequadas para os telômeros de tamanho de partícula pequeno da presente invenção podem ter de 1 a 500, preferivelmente, 150 ou menos ou 6 ou mais ou, preferivelmente de 10 a 50 grupos oxialquilenos. O grupo alcóxi da cadeia lateral podem ter de 1 a 20 átomos de carbono. Tal esterificação e amidação é um processo convencional compreendendo aquecimento e misturando junto os telômeros de tamanho de partícula pequeno de anidrido metacrílico com alquil poliéter polióis, por exemplo, alcoxi(poli)oxialquilenos glicóis ou as aminas de um glicol como este.

[00045] Alquil poliéter polióis, poliéter aminas ou alquil poliéter aminas adequadas para uso no preparo de polímeros alveolares da presente invenção podem ser um ou mais compostos da fórmula I, II, I II ou IV



|

R^4

em que R^1 é selecionado de alquila C_1 - C_{50} ; R^2 e R^3 são independentemente selecionados de H, metila ou etila; e R^4 é

independentemente selecionado de alquila C_1 - C_{50} , hidroxietila, acetoxietila, hidróxi-isopropila ou acetoxi-isopropila; e n é um número inteiro de 1 -230.

[00046] Exemplos de compostos da fórmula (I) são alquilpolialquilenoglicóis que incluem mas sem limitações metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 350, metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 500; metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 750; metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 1000; metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 1500; metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 2000; metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 5000 a 10.000; butilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 10.000; e isodecilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 1000.

[00047] Exemplos de alcoxi(poli)oxialquilenoglicóis adequados para preparar polímero alveolar cadeias laterais são disponíveis da The Dow Chemical Company (Midland, MI) com o nome comercial CARBOWAX™ e de Clariant como M-Tipo e B1 1/D21 Poliglicóis (Clariant Corp., Charlotte, NC).

[00048] O alquil poliéter polióis das fórmulas I e II e o alquil poliéter aminas das fórmulas I II e IV podem ser ainda usados junto com amônia ou aminas na preparação de polímeros alveolares. Aminas adequadas são, por exemplo, alquilaminas tendo massas molares de até 2000 ou C_{30} -dialquilaminas tendo massas molares de até 5000, por exemplo, etilamina, butilamina, hexilamina, octilamina; aminas graxas, tais como, por exemplo, estearilamina, amina graxa de sebo e palmitilamina; aminas graxas insaturadas, por exemplo, oleilamina; aminas de cadeia longa, tais como poliisobuteneaminas tendo massas molares de 500 a 2000; alcoxialquilaminas, tais como 2-metoxietilamina, metoxipropilaminas; alquilaminas alcoxiladas ou dialquilaminas alcoxiladas; e amino álcoois, tais como etanolamina e dietanolaminas.

[00049] Existem muitos usos em uma ampla variedade de aplicações para os polímeros alveolares preparados dos telômeros de tamanho de

partícula pequeno da presente invenção. Tais polímeros alveolares encontram uso como superplastificantes, especialmente onde o grupo alcóxi da cadeia lateral tem de 1 a 4 átomos de carbono. Tais polímeros alveolares são particularmente usados como construtores em composições de detergente, especialmente composições de detergente líquidas. Além do mais, tais polímeros alveolares podem ser usados como polimérico dispersantes, tais como dispersantes de pigmento para várias aplicações de revestimento, agentes de suspensão para materiais particulados de suspensão em meio fluido e similares. Além do mais, tais polímeros alveolares encontram uso como aglutinantes poliméricos para uma variedade de aplicações de revestimento, tais como para revestimentos de arquitetura, revestimentos marinhos, revestimentos de papel, revestimentos de lata, aglutinantes e revestimentos para material têxtil e não tecido, revestimentos de rolo e similares. Ainda, polímeros alveolares encontram uso como agentes de bronzeamento para fabricação de couro e como modificadores de reologia e espessantes, especialmente onde o grupo alcóxi da cadeia lateral é hidrofóbico, tendo de 8 a 20 átomos de carbono.

[00050] Os seguintes exemplos ilustram a presente invenção. A menos que de outra forma indicado, todas as partes e porcentagens são em peso e todas as temperaturas são em graus celcius (°C).

[00051] Os seguintes métodos de teste experimental foram usados:

Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC): Separações foram realizadas em uma cromatografia líquida que consiste em um Agilent 1100 Model bomba isocrática, autoamostrador, degaseificador (Agilent Technologies, Santa Clara, CA) e um refratômetro diferencial Waters 410 Model (Waters Corp., Milford, MA) operado a temperatura ambiente. Controle do sistema, aquisição de dados e processamento de dados foram realizados usando versão 3.1 do software Cirrus® (Polímero Laboratories, parte de Agilent, Church Stretton, UK).

[00052] Separações SEC foram realizadas usando: a) duas colunas analíticas Plaquagel-OH™ 30A (300x7.5mm ID (diâmetro interno) mais uma coluna de guarda(50x7.5mm ID) (Agilent Technologies, Santa Clara, CA) em 20mM NaH₂P0 a pH=7 b) três colunas Shodex Asahipak™ GF-310HQ + GF-510HQ + GF-710HQ (300x7.8 mm ID) (Showa Denko KK, Kawasaki, Japão) em 100 mM NH₄Ac em MeOH. A menos que de outra forma indicado, 100 µL de solução da amostra foram injetados em ajuste da coluna para separações SEM.

Síntese para os exemplos 1 a 10, comparativos incluíram:

[00053] Os telômeros de hipofosfito de MAA foram formados de ácido metacrílico que foram polimerizados em solução aquosa na presença de hipofosfito de sódio tendo 9,0 % em peso de hipofosfito de sódio hidratado com base no peso total de monômero.

[00054] O precursor poli(ácido metacrílico) dos exemplos 1 e 2 foi formado reagindo ácido metacrílico em solução aquosa na presença de 9,0 % em peso de hipofosfito de sódio, todos os pesos com base no peso total da carga do monômero (MAA). O precursor poli(ácido metacrílico) do exemplo 3 foi formado reagindo ácido metacrílico em solução aquosa na presença de 13,0 % em peso iniciador de persulfato de sódio, respectivamente, todos os pesos com base no peso total da carga do monômero (MAA).

[00055] O precursor poli(ácido metacrílico) do exemplo 7 foi formado reagindo ácido metacrílico em solução aquosa na presença de 9,0 % em peso de hipofosfito de sódio, todos os pesos com base no peso total da carga do monômero (MAA). O polímero do exemplo 7A compreendeu um persulfato contendo pMAA (Mw) -6,500 formado por solução aquosa polimerização na presença de 13.0 % em peso de iniciador de persulfato, todos os pesos com base no peso total da carga do monômero (MAA).

EXEMPLOS 1, 2 e 3: Policarboxilatos com tamanhos de partícula finos

[00056] Materiais foram esterificados para preparar polímeros

alveolares. Primeiro, um telômero de hipofosfito de ácido metacrílico tendo um peso molecular numérico médio de ~ 6000 foi aquecido a 150°C por 2 horas para acionar a água e foi usado como no Exemplo 1. Uma porção do hipofosfito seco em forno contendo pMAA foi então aquecido a 200°C por 30 minutos para converter o ácido a anidrido (pMAAn) que foi no Exemplo 2. Também pMAA iniciado com perssulfato tendo um Mw de 6.500 foi usado no exemplo 3. Todos os três materiais foram triturados usando um pistão e almofariz seguindo ainda por moagem com um Retsch (Newtown, PA) moinho de bola MM400 a 30 h por 2 minutos. A análise do tamanho de partícula foi feito em material seco com um Beckman-Coulter (Brea, CA) LS 13 320 Analisador de tamanho de partícula de difração a laser (Beckman-Coulter, Brea, CA). Os tamanhos de partícula médios resultantes são mostrados na tabela 1, a seguir.

Tabela 1: Análise do tamanho de partícula

Exemplo	Material	Tamanho de partícula médio (µm)
1	Fosfinato -pMAA	5,637
2	Fosfinato -pMAAn	5,944
3	Perssulfato -pMAA	6,876

[00057] As formulações mostradas na tabela 2, a seguir, para preparar polímeros alveolares de 2.000 peso molecular poli(etileno glicol) metil éter (mPEG2K) da Aldrich Chemicals (St. Louis, MO) foram adicionados a um frasco de 3 pescoços (500mL) que foi ajustado com agitação durante toda a noite (290 RPMs), um termopar, um controlador da temperatura e manta de aquecimento. Todas as reações foram feitas em uma manta de N₂. O mPEG2k foi adicionado ao frasco e foi aquecido a 70°C em cujo ponto o poliácido ou polianidrido foi adicionado ao vaso. Uma porção do telômero seco em forno e um metil polietileno glicol (mPEG2k) foi então aquecido a 140°C e um cronômetro foi iniciado. Amostras com intervalos de 1 hora foram retiradas em uma purga de N₂, o peso da amostra foi registrado no frasco e foi

aproximadamente 1 grama.

Tabela 2: Formulação de superplastificantes PCE

Exemplo	4	5	6
	Peso (g)		
Fosfinato -pMAA (do exemplo 1)	20,00		
Fosfinato -pMAAn (do exemplo 2)		20,00	
Persulfato -pMAA (do exemplo 3)			20,01
mPEG2K	140,01	140,01	140,02

[00058] O material amostrado (~1 g) em cada intervalo de tempo de uma hora de cada exemplo indicado na tabela 2, anterior, foi adicionado a 20 g de 20mM NaH_2PO_4 a pH=7 (cerca de 1:20 diluição). Amostras foram dissolvidas em agitador mecânico a temperatura ambiente por -16 horas. No dia seguinte, amostras foram ainda diluídas em 20mM NaH_2PO_4 a pH=7 a cerca de 1:25 a total diluição de cerca de 1:500.

[00059] Padrões de calibração em concentração de cerca de 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500 e 2000 ppm foram preparados do mPEG-2K assumindo que o mPEG-2K teve 100 % de sólidos. Tanto amostras quanto padrões foram filtrados usando filtros de 0,45 μm PVDF (fluoreto de polivinilideno) antes de injetá-los em colunas SEC.

[00060] Os resultados da análise de separação são mostrados na tabela 3, a seguir, como uma função de % de conversão ou quantidade de mPEG esterificado. T=0 é uma amostra tomada a medida em que a mistura atinge 140°C.

Tabela 3: Porcentagem de esterificação de ácido/Anidrido com mPEG2K

Exemplo	4	5	6
Tempo (h)	% de conversão		
0	1	3	2
1	11	30	10
2	18	52	11
3	23	65	12
4	29	75	12,3
5	34	82	14

[00061] Conforme mostrado na tabela 3, anterior, telômero de policarboxilato de aproximadamente mesmo peso molecular, o telômero de policarboxilato de hipofosfito contendo pMAA (Exemplo 1) esterifica conforme mostrado no exemplo 4 mais que duas vezes tão eficientemente quanto o pMAA iniciado com persulfato (Exemplo 3) mostrado nos resultados do polímero alveolar esterificado do exemplo 6. Ainda, o telômero de óxido de fósforo de pMAAn (Exemplo 2) esterifica conforme mostrado no exemplo 5 mais que cinco vezes mais eficientemente que o pMAA iniciado com persulfato (Exemplo 3) para o qual os resultados de esterificação são mostrados no exemplo 6. Também, parece que em virtude de o policarboxilato ou anidrido polímero e poliéter poliol componentes serem misturados a 70°C e esterificação ocorre antes do vaso atingir temperatura de reação a 140°C.

Exemplos 7 e 7A: Telômeros de óxido de fósforo de tamanho de partícula pequeno triturado manualmente.

[00062] Cada polímero do exemplo 7 e 7A foi aquecido a 150°C por 2 horas para acionar a água. Ambos foram então pulverizados manualmente com um pistão e almofariz. O tamanho de partícula do material seco foi avaliado e medido com um analisador de tamanho de partícula de difração a laser Beckman-Coulter LS 13 320 (Beckman-Coulter, Brea, CA). Os resultados são mostrados na tabela 4, a seguir.

Tabela 4: Análise do tamanho de partícula

Exemplo	Tamanho de partícula médio (µm)
7	562,9
7A	744,4

Exemplos 8, 8A, 8B, 8C, 9 e 9A: Formulações de reagente superplastificante

[00063] Conforme mostrado na tabela 5, a seguir, formulações de reagentes superplastificantes compreendeu um poliéter cadeia lateral formando reagente e os polímeros secos dos exemplos 7 e 7A, incluindo um 2.000 Mw poli(etileno glicol) metil éter (mPEG2K) (Aldrich Chemicals, St. Louis, MO)

e um mPEG 5.000 poli(etileno glicol) metil éter (mPEG5K) (Aldrich Chemicals, St. Louis, MO) ácido p-Toluenosulfônico monoidratado (p-TSA, >98,5 % de pureza, sólido, Aldrich) e hidróxido de lítio (>98 % de pureza, sólido) (Aldrich); e estabilizante Irganox™ 5057 (BASF, Vandalia, IL).

Tabela 5: Formulações

Exemplo	8	9	9A	9B	10	10A
Polímero seco do exemplo 2	8					
Polímero seco do exemplo 7A		8			20	
Polímero seco do exemplo 7A			8	8		20
mPEG 2,000					140	140
mPEG 5,000	140	140	140	140		
LiOH						0,35
Irganox 5057				0,09		0,29
p-TSA			0,22	0,22		

[00064] Os ingredientes em cada formulação foram adicionados a um frasco de base redonda de 500 mL de 3 pescoços equipado com um com agitação no topo, condensador de refluxo, entrada de nitrogênio, termopar conectado ao controlador da temperatura, linha de vácuo e aquecimento mantel com um Jack-O-Matic™ pode levantador (Glas-Col, LLC Terre Haute, EM). Todos os reagentes foram colocados em uma manta com nitrogênio e aquecido a 80°C. Os reagentes foram mantidos por 10 minutos a 80°C e o nitrogênio foi interrompido e o vácuo ligado. A mistura foi então aquecida a 180°C e o cronômetro foi iniciado. Em 30 minutos, 1 hora e 2 horas amostras foram retiradas em uma purga de nitrogênio e sua conversão foi calculada.

[00065] Amostras para análise SEC foram preparadas a cerca de 1:500 diluição em 20mM NaH₂PO₄ a pH=7. O mPEG 2K e mPEG 5K das formulações foram usados para preparar padrões de calibração a uma concentração de cerca de 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500 e 2000 ppm usando 100 % dos sólidos. Assim, o mPEG 2K foi usado para determinar sua conversão no exemplos 10 e 10A enquanto que mPEG 5K foi usado para o mesmo propósito nos exemplos 8,9, 9A e 9B. Ambos, amostras e padrões foram filtrados usando filtro 0,45um PVDF

antes de injetá-los em colunas SEC.

[00066] Adicionalmente, Exemplos 9, 9A, 9B e padrões MPEG 5K também foram preparados em 100 mM NH₄Ac em MeOH como solvente alternativo e SEC foi re-corrido para estes.

[00067] As quantidades residuais de mPEG 2K foram determinadas por SEC usando curvas de calibração. As conversões de mPEG 2K foram determinadas de acordo com o cálculo $(1 - \text{concentração residual de mPEG} / \text{concentração de partida de mPEG}) \times 100$ para dar porcentagem de conversão. Os resultados são mostrados na tabela 6, a seguir.

Tabela 6: Porcentagem de esterificação de anidrido com mPEG

Exemplo	Tempo de reação	Conversão (%)	Degradação (%)
8	30 min	59	-
	1 h	74	-
	2 h	84	-
9	30 min.	2	25
	1h.	0	33
	2h.	0	52
9A*	30 min.	0	14
	1h	2	23
	2h	3	37
9B*	30 min.	1	6
	1h	1	12
	2h	2	24
10	30 min.	5	-
	1h	54	-
	2h	85	-
10A*	30 min.	6	-
	1h	12	-
	2h	20	-

* Exemplo comparativo

[00068] Conforme evidente na conversão e números de degradação na tabela 6, anterior, o mPEG 5.000 não reagiu em 9, 9a e 9b e submetidos a degradação severa. Diferente dos exemplos de pMAA, Exemplo 8 (pMAAn) rapidamente esterifica com o material MPEG 5.000 mw. Por exemplo 9, 9a e 9b

mPEG 5K foi preparado em NH_4Ac 100 mM em MeOH, o SEC revelou degradação substancial de mPEG 5K na faixa de 6 a 52% e valores de conversão muito baixos de 0 a 3%. O grau de degradação de mPEG 5K foi menor no exemplo 9B e foi mais provável devido ao uso de Irganox™ 5057 como inibidor. Exemplo 8 não foi medido para decomposição como exemplos 9, 9a e 9b conforme previamente mencionado, entretanto a curva de eluição da análise de esterificação do exemplo 8 mostrou ampliação não notável do pico mPEG 5.000 que não foi visto nos exemplos 9, 9a e 9b que teve severa degradação conforme notado de Acetato NH na análise SEC de MeOH.

[00069] Tabela 6, anterior, também mostra que com o mPEG de M_w inferior mais reativo, o telômero de óxido de fósforo de poli ácido metacrílico (pMAA) do exemplo 10 rende mais que quatro vezes as cadeias laterais de éster quando comparados ao persulfato contendo pMAA do exemplo 10A. Ainda, o antioxidante e o catalisador de lítio incluídos na comparação no exemplo 10A parecem não melhorar rendimento (75% menos) quando comparados ao pMAA iniciado com fosfinato.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende partículas ou aglomerados de um ou mais (co)telômero de óxido de fósforo compreendendo o resíduo de polimerização de 20 a 99,2% em peso de um ou mais ácidos carboxílicos insaturados de unidades polimerizadas que carregam grupos ácido carboxílico ou sal, com base no peso total de reagentes usados para preparar o (co)telômero, e pelo menos 0,8% em peso de grupos anidrido metacrílico com base no peso total de unidades polimerizadas ácidas no (co)telômero, tendo um tamanho de partícula médio de 2 µm a 1 mm.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o tamanho de partícula médio varia de 5 µm até 700 µm.

3. Composição de acordo com qualquer reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o ácido carboxílico insaturado é selecionado de ácido acrílico e ácido metacrílico.

4. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o (co)telômero tem um peso molecular numérico médio (Mw) de 1.000 a 20.000.

5. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o (co)telômero compreende pelo menos 10 % em peso e até 70 % em peso de grupos de anidrido metacrílico, com base no peso total de unidades polimerizadas ácidas no (co)telômero.

6. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o (co)telômero compreende 2 a 20 % em peso de um composto de fosfonato, um composto de hipofosfito ou um sal dos mesmos, com base no peso total de reagentes usados para preparar o (co)telômero.

7. Método para preparar (co)telômeros de óxido de fósforo conforme definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que

compreende:

polimerização por adição de solução aquosa uma mistura de monômero de um ou mais ácido carboxílico insaturado na presença de um composto de óxido de fósforo ácido ou sal, secagem do copolímero resultante a uma temperatura de 120 a 230°C e reduzindo seu tamanho de partícula para preparar (co)telômero de óxido de fósforo conforme definido na reivindicação 1, em que o copolímero resultante é aquecido a 180°C ou mais durante or após a secagem.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a secagem compreende secagem por pulverização, secagem em leito fluido, extrusão por fusão e secagem por pulverização seguido por extrusão por fusão.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que a redução no tamanho de partícula compreende moagem, fragmentação, trituração, cominuição, esmagamento ou criomoagem.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 9, caracterizado pelo fato de que ainda compreende: reagir a partícula ou aglomerado de (co)telômero com um ou mais poliéter poliol, alquil poliéter poliol, poliéter amina ou alquil poliéter amina, com aquecimento, para formar um polímero alveolar.

11. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que as partículas ou aglomerados compreendem pós, pelotas ou grânulos dos telômeros de óxido de fósforo ou suspensões dos mesmos em carreadores não aquosos.