



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

(11) BR 112016007277-4 B1



(22) Data do Depósito: 17/11/2014

(45) Data de Concessão: 14/12/2021

(54) Título: MÉTODO PARA POLIMERIZAR ÁCIDO MET(ACRÍLICO) EM UMA SOLUÇÃO, SOLUÇÕES DE POLÍMERO OBTIDAS E USOS DOS MESMOS

(51) Int.Cl.: C08F 20/06; C08F 2/38; C08K 3/32; C08K 5/375.

(30) Prioridade Unionista: 26/11/2013 FR 1361631.

(73) Titular(es): COATEX.

(72) Inventor(es): JEAN-MARC SUAU.

(86) Pedido PCT: PCT FR2014052929 de 17/11/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/079140 de 04/06/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 01/04/2016

(57) Resumo: MÉTODO PARA POLIMERIZAR ÁCIDO METACRÍLICO EM UMA SOLUÇÃO, SOLUÇÕES DE POLÍMERO OBTIDAS E USOS DOS MESMOS. A presente invenção diz respeito a um novo método para preparação livre de solvente de um polímero de ácido (met)acrílico em solução, dito polímero tendo um peso molecular de menos que 8.000 g/mol e um índice de polidispersidade (PI) de 2 a 5 por polimerização de radical.

“MÉTODO PARA POLIMERIZAR ÁCIDO MET(ACRÍLICO) EM UMA SOLUÇÃO,
SOLUÇÕES DE POLÍMERO OBTIDAS E USOS DOS MESMOS”

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção diz respeito ao campo técnico de polimerização de radical de ácido (met)acrílico. Mais precisamente, a presente invenção diz respeito a um novo método de polimerização de radical, polímeros assim obtidos e aplicações do mesmo na indústria.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0002] Métodos de polimerização de radical convencionalmente requerem que os monômeros a serem polimerizados, um agente de transferência de cadeia, uma fonte de radicais livres e, opcionalmente, um catalisador são colocados em contato em pelo menos um solvente.

[0003] O principal objetivo de um método de polimerização é obter um polímero tendo uma massa molecular adequada à aplicação para a qual é pretendida. A presente invenção auxilia em obter polímeros tendo uma massa molecular de menos que 8000 g/mol, por exemplo de cerca de 6000 g/mol.

[0004] Vários métodos de polimerização de radical existem.

[0005] Menção pode ser feita primeiro de métodos de empregar solventes orgânicos, tais como álcoois secundários como isopropanol. Estes métodos são insatisfatórios hoje porque eles geram compostos orgânicos voláteis (VOCs). Por outro lado, estes solventes devem ser removidos no fim da reação, assim complicando o processo de preparação de polímero industrial. Por outro lado, estes solventes são reconhecidos como tendo efeitos muito nocivos à saúde e no ambiente, tal como sua produção é solicitada a ser evitada. Por último, até após purificação (destilação), traços de solvente ainda permanecem na solução de polímero.

[0006] Outros métodos para sintetizar polímeros poliacrílicos acontecem em água e não geram compostos orgânicos voláteis.

[0007] Dentre os vários métodos de polimerização de radical, menção pode também ser feita de polimerização de radical controlada tipo adição reversível –

fragmentação de transferência de cadeia (RAFT) para realizara a polimerização viva de um monômero. Tal um método também torna possível obter polímeros tendo índices de polidispersidade baixo (polimolecularidade) (PI), que torna eles particularmente eficazes para certas aplicações.

[0008] Para implementar uma polimerização de radical controlada tipo RAFT, e assim obter um polímero de massa molecular esperada tendo um bom PI, é importante adicionar ao meio de reação uma quantidade disponível de agente de transferência de cadeia, p.ex., para empregar uma quantidade de agente de transferência de cadeia de modo que cada cadeia a ser polimerizada é funcionalizada por um agente de transferência de cadeia. Ainda, é importante que este agente de transferência de cadeia já está disponível quando polimerização é iniciada, p.ex., quando o reator de polimerização é aquecido e radicais são gerados. Isto implica que grandes quantidades de agente de transferência de cadeia devem ser empregues em um método de polimerização de radical controlado tipo RAFT.

[0009] Apesar de todas as vantagens da polimerização RAFT, o uso de tais quantidades de agente de transferência de cadeia tem um certo número de desvantagens.

[0010] Primeiro, agentes de transferência de cadeia provam ser produtos caros, significativamente aumentando o custo do polímero obtido.

[0011] Adicionalmente, quando agentes de transferência de cadeia contendo enxofre como descrito nos documentos WO02/070571, WO2005/095466 e WO2006/024706 são usados, é notado que uma fração destes compostos irá ser quebrada para liberar subprodutos contendo enxofre do tipo CS_2 e H_2S e pode ser encontrada na solução aquosa do polímero final e escape de água do processo, e assim pode ter um impacto negativo em humanos e no ambiente. Ainda, a presença destes subprodutos contendo enxofre na solução aquosa, durante o uso do polímero, gera emissões gasosas prejudiciais a humanos.

[0012] Métodos tipo RAFT alternativo de polimerização de radical controlado existem. De acordo com um, peróxido de hidrogênio é usado como iniciador e, por exemplo, sulfato de cobre como catalisador e agente de transferência de cadeia.

Mesmo assim, para obter um polímero tendo uma massa molecular de menos que 8000 g/mol, por exemplo de cerca de 6000 g/mol, é necessário usar uma grande quantidade de catalisador, que gera uma grande quantidade de subprodutos poluentes.

[0013] Alternativamente, ácido tiolático ou outro mercaptano RSH é usado como um agente de transferência de cadeia adicional, mas, novamente, de modo a obter um polímero tendo uma massa molecular de menos que 8000 g/mol, por exemplo de cerca de 6000 g/mol, é necessário usar grandes quantidades de ácido tiolático ou, mais geralmente, agente de transferência.

[0014] Ainda outros métodos dependem do hipofosfito de sódio, tendo a fórmula química NaPO_2H_2 , como agente de transferência de cadeia e de redução-oxidação, na presença de peróxido de hidrogênio ou gerador de radical. O documento GB 771 573 A1 notavelmente descreve um tal método. Tem a maior desvantagem de requerer grandes quantidades de hipofosfito de sódio, uma fração de fósforo sendo encontrada enxertada no polímero, outra fração de fósforo sendo encontrada na forma de sais de fosfato na água de processo. Isto é, primeiro, uma desvantagem durante o uso do polímero e, segundo, um poluente do meio ambiente.

BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[0015] Um objetivo da presente invenção é propor um método para preparar um polímero de ácido (met)acrílico tendo uma massa molecular de menos que 8000 g/mol, por exemplo de menos que 7000 g/mol, este método tornando possível obter uma solução de polímero aquoso contendo poucos subprodutos tipo sulfeto de hidrogênio ou bissulfeto de carbono, de modo a reduzir os riscos a humanos e ao meio ambiente durante a síntese do polímero, mas também durante o uso da solução de polímero.

[0016] Ainda outro objetivo da presente invenção é reduzir na água de processo a quantidade de poluentes associados com o uso de reagentes contendo enxofre e fósforo.

[0017] Outro objetivo da presente invenção é propor um método para preparar um polímero poliacrílico sem solvente, p.ex., um que não gera compostos orgânicos

voláteis.

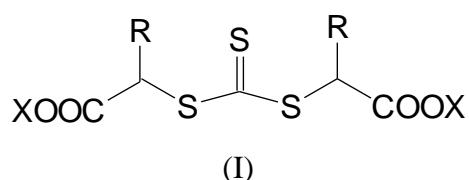
[0018] Ainda outro objetivo da presente invenção é propor um método para produzir um polímero tendo um bom PI enquanto controlando os custos associados com o método.

[0019] Outro objetivo da presente invenção é propor um método para produzir uma solução de polímero aquoso contendo poucos monômeros não polimerizados.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0020] O inventor desenvolveu um método livre de solvente para preparar um polímero de ácido (met)acrílico em solução, dito polímero tendo uma massa molecular de menos que 8000 g/mol e um índice de polidispersidade (PI) entre 2 e 5, por exemplo entre 2 e 3, compreendendo as seguintes etapas:

- a) água é introduzida em um reator de síntese,
- b) o reator é aquecido a uma temperatura de pelo menos 60°C,
- c) os seguintes compostos são introduzidos no reator em uma maneira contínua e simultânea:
 - c1) o monômero(s) (met)acrílico a ser polimerizado,
 - c2) um sistema iniciador de polimerização,
 - c3) um composto da fórmula (I):



de acordo com o qual:

- X representa Na, K ou H, e
- R representa uma cadeia alquila compreendendo 1 a 5 átomos de carbono,

em uma quantidade de modo que a porcentagem em massa (peso/peso) entre dito composto da fórmula (I) e dito monômero(s) (met)acrílico é entre 0,1 e 2,5%,

[0021] método de acordo com o qual, durante etapa a) e/ou etapa c), hipofosfito de sódio NaPO_2H_2 ou um derivado do mesmo é introduzido no reator de síntese em

uma quantidade total de modo que a porcentagem em massa (peso/peso) entre NaPO_2H_2 e dito monômero(s) (met)acrílico é entre 2,9 e 5,8% em peso.

[0022] O método da presente invenção de fato torna possível obter polímeros tendo uma massa molecular de menos que 8000 g/mol, por exemplo de menos que 7000 g/mol, por exemplo de cerca de 6000 g/mol.

[0023] De acordo com uma modalidade da presente invenção, os polímeros têm uma massa molecular de mais que 5000 g/mol, por exemplo de mais que 1000 g/mmol.

[0024] O método da presente invenção é realizado sem solvente orgânico. Por “solvente” ou “solvente orgânico” é significado qualquer substância que é inerte com respeito a reagentes de fase líquida e produtos de reação em sua temperatura de uso, a função do qual é diluir outras substâncias sem modificar quimicamente elas e sem modificar ele mesmo.

[0025] Será notado que o método da presente invenção não é um método de polimerização de radical tipo RAFT devido, primeiro, à quantidade do composto da fórmula (I) usado e, segundo, a ordem na qual os reagentes são introduzidos no reator de síntese. Assim, o método da presente invenção torna possível obter uma solução de polímero aquoso que, vantajosamente, por outro lado, comprehende poucos polímeros de ácido (met)acrílico contendo enxofre que uma solução de polímero obtida de um método de polimerização de radical tipo RAFT, por outro lado, a solução mesma obtida pelo método contém poucos subprodutos de reação tipo H_2S ou CS_2 que a solução de polímero obtida de um método de polimerização de radical tipo RAFT. Embora o índice de polidispersidade de polímero poli(met)acrílico obtido é maior que o obtido por meio de um método de polimerização de radical tipo RAFT, tal uma solução de polímero aquoso obtida de acordo com o método da presente invenção tem um alto grau de pureza que uma solução obtida por um método de polimerização de radical tipo RAFT.

[0026] Assim, o método da invenção torna possível reduzir a contaminação do polímero obtido e a produção de subprodutos poluentes tipo CS_2 ou H_2S devido ao fato de que a porcentagem em massa entre o composto da fórmula (I) e os

monômeros a serem polimerizados é reduzida a um valor entre 0,1 e 2,5%.

[0027] O método da presente invenção também torna possível resolver um dos maiores problemas técnicos da presente invenção, isto é, para propor um método para preparar um polímero tendo uma massa molar de menos que 8000 g/mol, por exemplo de menos que 6000 g/mol.

[0028] O método da presente invenção também tem a vantagem de permitir uma taxa de conversão maior em um tempo de reação aceitável para a indústria. De acordo com uma modalidade do método da invenção, o tempo de reação da etapa c) é menos que 4 horas, por exemplo menor que 3 horas.

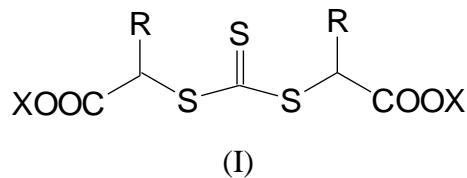
[0029] Etapa c) do método da presente invenção também emprega um sistema iniciador de polimerização.

[0030] Por “sistema iniciador de polimerização” é significado um sistema capaz de iniciar a polimerização de monômeros. É convencionalmente um composto químico tendo a capacidade de gerar radicais livres.

[0031] De acordo com um aspecto da presente invenção, o sistema iniciador de polimerização c2) é selecionado do grupo consistindo de peróxido de hidrogênio, persulfatos de sódio, persulfatos de potássio, persulfatos de amônio, hidroperóxidos e uma mistura de pelo menos dois destes compostos.

[0032] De acordo com um aspecto da presente invenção, o sistema iniciador de polimerização c2) é peróxido de hidrogênio.

[0033] Etapa c) do método da presente invenção também emprega pelo menos um composto da fórmula (I):



em que:

- X representa Na, K ou H, e
- R representa uma cadeia de alquila compreendendo 1 a 5 átomos de carbono.

[0034] Por “cadeia de alquila compreendendo 1 a 5 átomos de carbono” é

significado uma cadeia de metila, etila, propila, isopropila, butila, tert-butila, isobutila ou pentila.

[0035] De acordo com a presente invenção, a porcentagem em massa (peso/peso) entre dito composto da fórmula (I) e dito monômero(s) (met)acrílico é entre 0,1 e 2,5%.

[0036] De acordo com uma modalidade da presente invenção, a porcentagem em massa (peso/peso) entre dito composto da fórmula (I) e dito monômero(s) (met)acrílico é entre 0,15 e 2%.

[0037] De acordo com outra modalidade da presente invenção, a porcentagem em massa (peso/peso) entre dito composto da fórmula (I) e dito monômero(s) (met)acrílico é entre 0,15 e 1,5%.

[0038] De acordo com uma modalidade da presente invenção, dito composto da fórmula (I) é o composto (IV), p.ex., o composto (I) em que X representa Na e R representa CH₃, e a porcentagem em massa (peso/peso) entre dito composto da fórmula (I) e dito monômero(s) (met)acrílico é entre 0,1 e 1,75%, por exemplo entre 0,5 e 1,5%.

[0039] De acordo com uma modalidade da presente invenção, dito composto da fórmula (I) é o composto (IV), p.ex., o composto (I) em que X representa Na e R representa CH₃, e a porcentagem em massa (peso/peso) entre dito composto da fórmula (I) e dito monômero(s) (met)acrílico é entre 0,15 e 1,5%.

[0040] Os limites destas faixas estão dentro do escopo da presente invenção.

[0041] Os constituintes são introduzidos no reator de síntese “continuamente”, p.ex., em uma taxa constante ou variável sem parar.

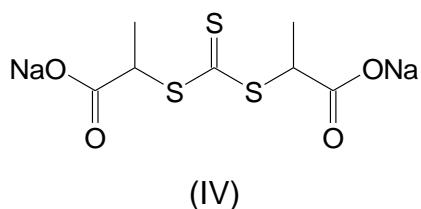
[0042] Também, os constituintes são introduzidos no reator de síntese “simultaneamente”, p.ex., os vários constituintes são introduzidos concomitantemente.

[0043] De acordo com uma modalidade do método da presente invenção, os constituintes são introduzidos no reator de síntese “proporcionalmente”, p.ex., a proporção de cada constituinte da mistura introduzido no reator de síntese permanece constante durante o tempo de reação, com respeito a outros

constituintes da mistura.

[0044] Por “monômero(s) (met)acrílico a ser polimerizado” é significado que o método da invenção tem intensão em produzir tanto um polímero consistindo exclusivamente de ácido acrílico (homopolímero de ácido acrílico), ou um polímero consistindo exclusivamente de ácido metacrílico (homopolímero de ácido metacrílico) ou, alternativamente, um polímero consistindo de uma mistura de ácido acrílico e ácido metacrílico (copolímero de ácido acrílico-ácido metacrílico). No último caso, de acordo com um aspecto da invenção, a razão molar entre ácido acrílico e ácido metacrílico pode variar entre 1:100 e 100:1, por exemplo entre 1:1 e 100:1, ou entre 1:1 e 50:1.

[0045] De acordo com outro aspecto da presente invenção, dito composto da fórmula (I) é dipropil tritiocarbonato (DPTTC, CAS No. 6332-91-8) ou seus sais, por exemplo sal de dissódico do mesmo (tritiocarbonato dipropionato de sódio, CAS No. 86470-33-2, PM=298,31 g/mol), como representado pela fórmula (IV) abaixo



[0046] O método da invenção é também caracterizado em que, durante etapa a) e/ou etapa c), hipofosfito de sódio NaPO_2H_2 ou um derivado do mesmo é introduzido no reator de síntese em uma quantidade total de modo que a porcentagem em massa (peso/peso) entre NaPO_2H_2 e dito monômero(s) (met)acrílico é entre 2,9 e 5,8% em peso.

[0047] É possível usar no método da invenção qualquer forma de hipofosfito de sódio, hidratado ou não. Por exemplo, hipofosfito de sódio anidro NaPO_2H_2 ou hipofosfito de sódio monoidratado $\text{NaPO}_2\text{H}_2 \text{H}_2\text{O}$ pode ser usado. Neste caso, a quantidade usada é tal que a porcentagem em massa (peso/peso) entre $\text{NaPO}_2\text{H}_2 \text{H}_2\text{O}$ e dito monômero(s) (met)acrílico é entre 3,5 e 7% em peso.

[0048] De acordo com um aspecto da presente invenção, hipofosfito de sódio NaPO_2H_2 é introduzido no reator em uma quantidade total tal que a porcentagem em

massa (peso/peso) entre NaPO_2H_2 e dito monômero(s) (met)acrílico é entre 3,3 e 5,4% em peso.

[0049] De acordo com um outro aspecto da presente invenção, hipofosfito de sódio NaPO_2H_2 é introduzido no reator em uma quantidade total tal que a porcentagem em massa (peso/peso) entre NaPO_2H_2 e dito monômero(s) (met)acrílico é entre 4,1 e 5,4% em peso.

[0050] De acordo com um aspecto do método da presente invenção, todo do hipofosfito de sódio é introduzido no reator de síntese durante etapa a).

[0051] Os polímeros são geralmente caracterizados por dois índices/magnitudes/valores:

- índice de polimolecularidade (PI; também chamado polidispersidade, PD); e
- massa molecular em peso.

[0052] O índice de polimolecularidade corresponde à distribuição de massa molar das várias macromoléculas dentro do polímero.

[0053] Se todas as macromoléculas têm o mesmo comprimento (e assim a mesma massa molecular), este índice é próximo a 1. Se, por outro lado, as macromoléculas têm comprimentos diferentes (assim massas moleculares diferentes), o PI é maior que 1.

[0054] De modo que o polímero é eficaz em várias aplicações, é geralmente tentado trazer o valor de PI o mais próximo a 1 possível.

[0055] Mesmo assim, no contexto da presente invenção, é procurado obter um polímero em solução contendo poucos subprodutos de reação e um “bom PI”. Por “bom PI” é significado um PI entre 2 e 5, em particular entre 1,5 e 2,8.

[0056] De acordo com a presente invenção, o polímero em solução obtido de acordo com o método descrito tem uma massa molecular inferior a 8000 g/mol e um índice de polidispersidade (PI) entre 2 e 3.

[0057] De acordo com um aspecto da presente invenção, as condições de reação são tais que a taxa de conversão dos monômeros a ser polimerizado é maior do que 98,8%.

[0058] Em outras palavras, a solução de polímero (met)acrílico obtido contém monômero(s) não polimerizado (met)acrílico em uma quantidade de menos do que 1,2% em peso, tal como determinado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

[0059] A quantidade de monômeros residuais (ácido acrílico ou ácido metacrílico) pode ser avaliada por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC). Neste método, os componentes da mistura são separados em uma fase estacionária e detectado por um detector de UV. Uma vez que o detector está calibrado, a quantidade de ácido (met)acrílico residual pode ser obtida a partir da área do pico correspondente ao composto acrílico. Este método é descrito, em particular, no manual "*Chimie Organique Expérimentale*" por M. Chavanne, A. Julien, G. J. Beaudoin, E. Flamand, 2^a Edição, Editions Modulo, capítulo 18, pp. 271-325.

[0060] De acordo com um outro aspecto da presente invenção, as condições de reação são tais que a taxa de conversão dos monômeros a serem polimerizados está acima de 99,7%. Neste caso, a quantidade de monômeros residuais é inferior a 0,3% ou menos do que 3000 ppm (seco/seco).

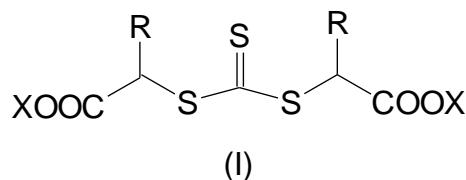
[0061] De acordo com um outro aspecto da presente invenção, as condições de reação são tais que a taxa de conversão dos monômeros a serem polimerizados está acima de 99,9%. Neste caso, a quantidade de monômeros residuais é inferior a 0,1% ou menos do que 1000 ppm (seco/seco).

[0062] De acordo com um aspecto da invenção, a solução de polímero (met)acrílico obtido contém íons de fosfato (HPO₄²⁻), numa quantidade de menos do que 0,4% em peso, tal como determinado por cromatografia iônica.

[0063] De acordo com um aspecto da presente invenção, de acordo com o passo b) do método, o reator é aquecido a uma temperatura de pelo menos 80 °C, por exemplo 90 °C ou 95 °C.

[0064] De acordo com outro aspecto da invenção, o método não inclui qualquer passo de remover a subprodutos da reação após a polimerização em fase c).

[0065] Outro objetivo da presente invenção reside na utilização de um composto de fórmula (I):



em que:

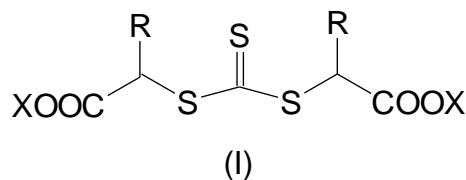
- X representa Na, K ou H, e
- R representa uma cadeia alquilo compreendendo 1 a 5 átomos de carbono,

como uma substituição de parte do hipofosfato de sódio NaPO_2H_2 em um método livre de solvente para a preparação de um ácido (met)acrílico de polímero em solução, tendo o dito polímero uma massa molecular inferior a 8000 g/mol e um índice de polidispersidade (PI) entre dois e 3.

[0066] De acordo com um aspecto da invenção, o método isento de solvente para a preparação do dito polímero de ácido (met)acrílico em solução é levada a cabo sob condições tais que:

- A porcentagem de peso (peso/peso) entre o dito composto de fórmula (I) e o dito monômero(s) (met)acrílico é entre 0,1 e 2,5%, e
- A porcentagem de peso (peso/peso) entre NaPO_2H_2 e o dito monômero (s) (met)acrílico é entre 2,9 e 5,8% em peso.

[0067] Outro objetivo da invenção é o uso de NaPO_2H_2 hipofosfato de sódio ou um seu derivado e um composto de fórmula (I):



de acordo com qual:

- X representa Na, K ou H e
- R representa uma cadeia alquilo compreendendo 1 a 5 átomos de carbono,

para preparar um polímero de ácido (met)acrílico em solução, tendo o dito polímero uma massa molecular inferior a 8000 g/mol e um índice de polidispersidade

(PI) entre 2 e 5.

EXEMPLOS

[0068] Em cada um dos exemplos que se seguem a massa molecular dos polímeros de acordo com a invenção é determinada por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC).

[0069] Uma tal técnica emprega um dispositivo de cromatografia líquida de marca comercial Waters™ equipado com um detector. Este detector é um detector de concentração refratométrico de marca registrada Waters™.

[0070] Este equipamento de cromatografia líquida está equipado com uma coluna de exclusão de tamanho convenientemente escolhido pelo perito na arte para a separação de vários pesos moleculares dos polímeros em estudo.

[0071] A fase líquida de eluição é uma fase aquosa ajustada a pH 9,00 com hidróxido de sódio 1 N, contendo 0,05 M de NaHCO₃, 0,1 M de NaNO₃, 0,02 M de trietanolamina e 0,03% de NaN₃.

[0072] Em detalhe, de acordo com um primeiro passo, a polimerização em solução é diluída para 0,9%, em base seca, no solvente de solubilização SEC, o que corresponde a fase líquida da eluição SEC, em que 0,04% de dimetilformamida é adicionado como marcador de fluxo ou padrão interno. A mistura é então passada através de um filtro de 0,2 µm. 100 µl é então injetado para dentro do dispositivo de cromatografia (eluente: uma fase aquosa ajustada a pH 9,00 com hidróxido de sódio 1 N, contendo 0,05 M de NaHCO₃, 0,1 M de NaNO₃, 0,02 M de trietanolamina e 0,03% de NaN₃).

[0073] O dispositivo de cromatografia líquida contém uma bomba isocrática (Waters™ 515), a taxa de fluxo da qual é fixada em 0,8 ml/min. O dispositivo de cromatografia compreende também um forno, que compreende o seguinte sistema de colunas, em série: um pré-coluna do Tipo de coluna Waters™ Ultrahydrogel Guard tendo um comprimento de 6 cm e um diâmetro interno de 40 mm, e uma coluna linear da tipo Waters Ultrahydrogel™ com um comprimento de 30 cm e um diâmetro interno de 7,8 mm. O sistema de detecção, por sua vez, é constituído por um detector refratométrico do tipo RI Waters 410™. O forno é aquecido a uma

temperatura de 60 °C e o refractómetro é aquecida a 45 °C.

[0074] O dispositivo de cromatografia é calibrado com padrões de poliacrilato de sódio em pó de várias massas moleculares certificados para o fornecedor: Polymer Standards Service ou American Polymer Standards Corporation.

[0075] O índice de polidispersidade (PI) do polímero é a relação do peso-massa molecular média P_m ao número-massa molecular média M_n .

[0076] A quantidade de monômeros residuais é medida usando técnicas convencionais conhecidas do perito, por exemplo cromatografia líquida de alta pressão (HPLC).

[0077] Exemplo 1

[0078] O objetivo deste exemplo é ilustrar a preparação dos polímeros (met)acrílico de acordo com a invenção, usando:

- Um sal de dipropionato de tritiocarbonato (DPTTC) com uma porcentagem em massa (peso/peso) entre o dito sal DPTTC e o dito monômero (met)acrílico (s) de entre 0,1 e 2,5% (invenção) ou fora desta faixa (estado da técnica ou fora da invenção), e
- Hipofosfito de sódio NaPO_2H_2 em uma quantidade total tal que a porcentagem de peso (peso/peso) entre NaPO_2H_2 e o dito monômero(s) (met)acrílico estando compreendida entre 2,9 e 5,8%, em peso, (invenção) ou fora deste intervalo (estado da técnica ou fora a invenção).

[0079] **Teste 1 – Estado da técnica:**

[0080] Este teste ilustra um método para a preparação de um polímero por meio de uma polimerização radical de tipo RAFT controlada.

[0081] No reator de síntese de vidro equipado com um agitador mecânico e um aquecedor tipo banho de óleo são carregados 328 g de água e 94 g de agente de transferência de cadeia DPTTC 29% (ou 27 g de 100% DPTTC, ou 0,092 mole).

[0082] O calor é aplicado até uma temperatura de 95 °C ser atingida.

[0083] Um introduz, ao longo de um período de 2 horas, 328 g de ácido acrílico a 100% (ou 4,558 moles) e, em paralelo:

- 4 g de persulfato de sódio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ou 0,017 mols) dissolvido em 76 g de água, e
- 1,15 g de metabissulfito de sódio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (ou 0,006 mols) dissolvido em 76 g de água.

[0084] A temperatura é mantida durante 2 horas e, em seguida, 3,2 g de peróxido de hidrogênio 130 V diluído em 46 g de água é injetado.

[0085] A mistura é, em seguida, neutralizada sob agitação com 381 g de hidróxido de sódio a 50% diluído em 48 g de água.

[0086] Cozimento retomado durante 1 hora a 95 °C, seguido de resfriamento até temperatura ambiente.

[0087] Teste 2 - Fora da invenção:

[0088] De acordo com este ensaio, as condições de ensaio 1 são reproduzidas enquanto diminuída por um fator de 10 a quantidade de agente de transferência de cadeia utilizado DPTTC.

[0089] No reator de síntese de vidro equipado com um agitador mecânico e um aquecedor tipo banho de óleo são carregados 328 g de água e 19 g de agente de transferência de cadeia DPTTC 14% (ou 2,7 g de 100% DPTTC ou 0,0092 mole).

[0090] O calor é aplicado até uma temperatura de 95 °C ser atingida.

[0091] Um introduz, ao longo de um período de 2 horas, 328 g de ácido acrílico a 100% (ou 4,558 mols) e, em paralelo:

- 4 g de persulfato de sódio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ou 0,017 mols) dissolvido em 76 g de água, e
- 1,15 g de metabissulfito de sódio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (ou 0,006 mols) dissolvido em 76 g de água.

[0092] A temperatura é mantida durante 2 horas e, em seguida, 3,2 g de peróxido de hidrogênio 130 V diluído em 46 g de água é injetado.

[0093] A mistura é, em seguida, neutralizada sob agitação com 381 g de hidróxido de sódio a 50% diluído em 48 g de água.

[0094] Cozimento retomado durante 1 hora a 95 °C, seguido de resfriamento até temperatura ambiente.

[0095] Teste 3 - Estado da técnica:

[0096] Este teste corresponde a Teste 2 do Exemplo 2 do documento WO 2005/095466 (Coatex).

[0097] No reator de síntese equipado com um agitador mecânico e um aquecedor tipo banho de óleo são carregados 150 g de água, 20,31 g de agente de transferência de cadeia DPTTC 14,4% (ou 2,92 g de 100% DPTTC) e 50 g de ácido acrílico a 100%.

[0098] A fonte de radicais livres é, em seguida, adicionada, neste caso, 0,4 g de V501. O calor é aplicado até uma temperatura de 95 °C ser atingida. A temperatura é mantida durante 2 horas, seguido de resfriamento até temperatura ambiente.

[0099] A mistura é então neutralizada com 55 g de hidróxido de sódio a 50%.

[0100] Teste 4 - Estado da técnica:

[0101] Este teste ilustra um método para a preparação de um polímero exclusivamente com hipofosfito de sódio mono-hidratado.

[0102] Água (209 g) é carregada em um reator de síntese equipado com um agitador mecânico e um aquecedor tipo banho de óleo. Sulfato de ferro heptahidratado (0,1 g) e sulfato de cobre pentahidratado (0,015 g) são adicionados.

[0103] O meio é aquecido a 90 °C, em seguida, os seguintes são adicionados simultaneamente e continuamente ao longo de um período de 2 horas:

- 305 g de ácido acrílico e 13 g de água, e
- 25,6 g de $\text{NaPO}_2\text{H}_2 \text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 32 g de água.

[0104] A mistura é cozida a 90 °C durante 90 minutos.

[0105] A mistura é então neutralizada até pH 8 com hidróxido de sódio a 50%.

[0106] Teste 5 - Invenção:

[0107] Em um reator de síntese equipado com um agitador mecânico e um aquecedor tipo banho de óleo são carregados 198 g de água e 13 g de $\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ou 10,8 g de NaPO_2H_2).

[0108] O meio é aquecido a 90 °C, em seguida, os seguintes são adicionados simultaneamente e continuamente:

- Ao longo de um período de 90 minutos:

- 208,6 g de ácido acrílico diluído com 23,2 g de água,
 - Uma solução mãe de 13,41 g de sal dissódico DPTTC 14% (ou 1,88 g de 100% DPTTC),
 - Ao longo de um período de 130 minutos, 7,44 g de peróxido de hidrogênio 130 V diluído em 132 g de água.
- [0109]** A mistura é cozida a 90 °C durante 90 minutos.
- [0110]** A mistura é neutralizada com 228 g de hidróxido de sódio a 50%.
- [0111] Teste 6 - Invenção:**
- [0112]** Em um reator de síntese equipado com um agitador mecânico e um aquecedor tipo banho de óleo são carregados 198 g de água e 12 g de $\text{NaPO}_2\text{H}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.
- [0113]** O meio é aquecido a 90 °C, em seguida, os seguintes são adicionados simultaneamente e continuamente:
- Ao longo de um período de 90 minutos:
 - 208,6 g de ácido acrílico diluído com 23,2 g de água,
 - Uma solução mãe de 13,41 g de sal dissódico DPTTC 14% (ou 1,88 g de 100% DPTTC),
 - Ao longo de um período de 130 minutos, 7,44 g de peróxido de hidrogênio 130 V diluído em 132 g de água.
- [0114]** A mistura é cozida a 90 °C durante 90 minutos.
- [0115]** A mistura é neutralizada com 228 g de hidróxido de sódio a 50%.
- [0116] Teste 7 - Invenção:**
- [0117]** Água (198 g) é carregada em um reator de síntese equipado com um agitador mecânico e um aquecedor tipo banho de óleo.
- [0118]** O meio é aquecido a 90 °C, em seguida, os seguintes são adicionados simultaneamente e continuamente:
- Durante um período de 120 minutos:
 - 208,6 g de ácido acrílico,
 - Uma solução mãe de 10,29 g de sal dissódico DPTTC 20% (ou 2,05 g de 100% DPTTC),

- * 12,1 g de $\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 40 g de água.
- Ao longo de um período de 130 minutos, 7,1 g de peróxido de hidrogênio 130 V diluído em 80 g de água.

[0119] A mistura é cozida a 90 °C durante 90 minutos.

[0120] A mistura é neutralizada com 228 g de hidróxido de sódio a 50%.

[0121] Teste 8 - Invenção:

[0122] Em um reator de síntese equipado com um agitador mecânico e um aquecedor tipo banho de óleo são carregados 198 g de água e 6,0 g de $\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

[0123] O meio é aquecido a 90 °C, em seguida, os seguintes são adicionados simultaneamente e continuamente:

- Durante um período de 120 minutos:

- 208,6 g de ácido acrílico,
- Uma solução mãe de 10,3 g de sal dissódico DPTTC 20% (ou 2,06 g de 100% DPTTC),
- 6,0 g de $\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 40 g de água.

- Ao longo de um período de 130 minutos, 7,1 g de peróxido de hidrogênio 130 V diluído em 90 g de água.

[0124] A mistura é cozida a 90 °C durante 90 minutos.

[0125] A mistura é neutralizada com 228 g de hidróxido de sódio a 50%.

[0126] Teste 9 - Invenção:

[0127] Em um reator de síntese equipado com um agitador mecânico e um aquecedor tipo banho de óleo são carregados 198 g de água e 10,4 g de $\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

[0128] O meio é aquecido a 90 °C, em seguida, os seguintes são adicionados simultaneamente e continuamente:

- Durante um período de 120 minutos:

- 208,6 g de ácido acrílico,
- Uma solução mãe de 15,6 g de sal dissódico DPTTC 20% (ou 3,12 g de 100% DPTTC),

- Ao longo de um período de 130 minutos, 7,1 g de peróxido de hidrogênio 130 V diluído em 90 g de água.

[0129] A mistura é cozida a 90 °C durante 90 minutos.

[0130] A mistura é neutralizada com 228 g de hidróxido de sódio a 50%.

[0131] Teste 10 - Invenção:

[0132] Em um reator de síntese equipado com um agitador mecânico e um aquecedor tipo banho de óleo são carregados 198 g de água e 8,3 g de $\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

[0133] O meio é aquecido a 90 °C, em seguida, os seguintes são adicionados simultaneamente e continuamente:

- Durante um período de 120 minutos:

- 208,6 g de ácido acrílico,
- Uma solução mãe de 15,6 g de sal dissódico DPTTC 20% (ou 3,12 g de 100% DPTTC),

- Ao longo de um período de 130 minutos, 7,1 g de peróxido de hidrogênio 130 V diluído em 90 g de água.

[0134] A mistura é cozida a 90 °C durante 90 minutos.

[0135] A mistura é neutralizada com 228 g de hidróxido de sódio a 50%.

[0136] Teste 11 - Invenção:

[0137] Num reator de síntese equipado com um agitador mecânico e um aquecedor tipo banho de óleo são carregados 198 g de água e 10,4 g de $\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

[0138] O meio é aquecido a 90 °C, em seguida, os seguintes são adicionados simultaneamente e continuamente:

- Durante um período de 120 minutos:

- 208,6 g de ácido acrílico,
- Uma solução mãe de 26,1 g de sal dissódico DPTTC 20% (ou 5,22 g de 100% DPTTC),

- Ao longo de um período de 130 minutos, 7,1 g de peróxido de hidrogênio 130 V diluído em 90 g de água.

[0139] A mistura é cozida a 90 °C durante 90 minutos.

[0140] A mistura é neutralizada com 228 g de hidróxido de sódio a 50%.

Teste no.	INVenção Estado da Técnica (PA)	% Massa DPTTC / monômeros	Mass % NaPO ₂ H ₂ / monômeros	Pm (g/mol)	PI	SC (%)	pH	AAs Residual (%)
1	PA	8,23	n/a	5065	1,5	36,6	9	0,13
2	For a da INV	0,82	n/a	43400	3,5	36,6	8,5	0,03
3	PA	5,8	n/a	4947	1,55	36,6	9	0,5
4	PA	n/a	7,0	4780	2,3	40,0	8,0	0,02
5	INV	0,9	5,17	4830	2,2	36,6	6,89	0,03
6	INV	0,9	4,77	5325	2,3	36,6	7,02	0,04
7	INV	0,98	4,77	7900	2,9	37,1	7,1	<0,001
8	INV	0,98	4,77	5500	2,3	37,0	7,1	<0,001
9	INV	1,5	4,14	5760	2,4	39,2	7,0	0,15
10	INV	1,5	3,30	7050	2,6	38,2	6,9	0,22
11	INV	2,5	4,14	5750	2,3	38,1	7,2	1,26

n/a: não aplicável

Tabela 1

[0141] **Exemplo 2:**

[0142] O objetivo deste exemplo é ilustrar a bissulfureto de carbono, sulfureto de hidrogênio e o conteúdo de íon fosfato de diversas amostras empregando soluções de polímeros das soluções do estado da técnica ou de polímero de acordo com a presente invenção.

[0143] As várias amostras são analisadas usando um cromatógrafo a gás Agilent G1530 acoplado a um detector de espectrometria de massa Agilent G2577A. A injeção é por meio de uma câmara de expansão amostradora de Agilent G1888.

Uma coluna Agilent HP5 (30 m x 0,25 milímetros x 1 μ M; 5% fenila e 95% de fase de metilsiloxano) é utilizada, o que permite que a eluição dos analitos. A análise é realizada com 2 gramas de amostra como é. A quantificação é realizada usando o método da adição de padrão.

[0144] As várias amostras foram também analisadas utilizando um cromatógrafo Metrohm 761 Compact IC ion equipado com um detector de condutividade, um supressor químico e um supressor de CO_2 . Uma coluna de troca aniónica Metrohm A Supp 5 250 e duas pré-colunas (Metrohm Um supp5 e RP) são usadas para eluir os ânions, entre os quais HPO_4^{2-} .

[0145] A análise é realizada com 0,1 g de amostra diluída em 60 g de água destilada. A quantificação é realizada usando padrões externos.

[0146] Três sínteses são realizadas:

- Um dispersante poliacrílico preparado por meio de um método de polimerização radicalar controlado de tipo RAFT, de acordo com o Teste 1 do Exemplo 1 acima,
- Um dispersante poliacrílico preparada por meio de um método de polimerização de acordo com o Teste 4 do Exemplo 1 acima,
- Uma solução de polímero de ácido poliacrílico preparada por meio de um método de acordo com a presente invenção, de acordo com o Teste 6 do Exemplo 1 acima.

[0147] As amostras 1, 2 e 3, respectivamente, são obtidas.

[0148] Os resultados das análises destas amostras são apresentados na Tabela 2 abaixo.

Amostras	INVenção Estado da Técnica (PA)	Teor de HPO_4^{2-} (ppm)	Teor de H_2S (ppm)	Teor de CS_2 (ppm)
1	PA - RAFT	ND	200	1000
2	PA - hypo	5,032	ND	ND

Amostras	INVENÇÃO Estado da Técnica (PA)	Teor de HPO_4^{2-} (ppm)	Teor de H_2S (ppm)	Teor de CS_2 (ppm)
3	INV	3,500	ND	ND

ND: não detectável

Tabela 2

[0149] A análise da Amostra 1, isto é, um dispersante poliacrílico obtido por meio de um método RAFT, indica um elevado teor de subprodutos contendo enxofre H_2S e CS_2 , o que é uma grande desvantagem, devido à sua toxicidade.

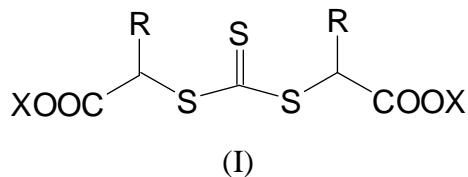
[0150] A análise da amostra 2, isto é, um dispersante poliacrílico preparado por meio de um método da arte anterior com um teor elevado de NaPO_2H_2 , indica um teor de íons HPO_4^{2-} residuais elevado (5032 ppm).

[0151] A análise da amostra 3, a saber, uma solução de polímero de ácido poliacrílico preparada por meio de um método de acordo com a presente invenção, mostra que os teores de H_2C e CS_2 não são detectáveis. O teor de íons fosfato para massas moleculares idênticas é substancialmente menor do que a do polímero da Amostra 2. Assim, os riscos para os seres humanos e para o ambiente durante a síntese do polímero, mas também durante a utilização da solução de polímero, são significativamente reduzidos.

REIVINDICAÇÕES

1. Método livre de solvente para preparar um polímero de ácido (met)acrílico em solução, o dito polímero tendo uma massa molecular de menos que 8000 g/mol, e um índice de polidispersidade (PI) entre 2 e 5, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

- a) água é introduzida em um reator de síntese,
- b) o reator é aquecido a uma temperatura de pelo menos 60°C,
- c) os seguintes compostos são introduzidos no reator em uma maneira contínua e simultânea:
 - c1) o monômero(s) (met)acrílico a ser polimerizado,
 - c2) um sistema iniciador de polimerização,
 - c3) um composto da fórmula (I):



de acordo com o qual:

- X representa Na, K ou H, e
- R representa uma cadeia alquila compreendendo 1 a 5 átomos de carbono,

em uma quantidade de modo que a porcentagem em massa (peso/peso) entre dito composto da fórmula (I) e dito monômero(s) (met)acrílico é entre 0,1 e 2,5%,

método de acordo com o qual, durante etapa a) e/ou etapa c), hipofosfito de sódio NaPO₂H₂ ou um derivado do mesmo é introduzido no reator de síntese em uma quantidade total de modo que a porcentagem em massa (peso/peso) entre NaPO₂H₂ e dito monômero(s) (met)acrílico é entre 2,9 e 5,8% em peso.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o sistema iniciador de polimerização c2) é peróxido de hidrogênio.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a porcentagem em massa (peso/peso) entre dito composto da fórmula (I) e

dito monômero(s) (met)acrílico é entre 0,15 e 2%.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que dito método não compreende qualquer etapa de remoção de subprodutos da reação após a etapa de polimerização c).

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o hipofosfito de sódio NaPO_2H_2 é introduzido no reator em uma quantidade total de modo que a porcentagem em massa (peso/peso) entre hipofosfito de sódio NaPO_2H_2 ou um derivado do mesmo e dito monômero(s) (met)acrílico é entre 3,3 e 5,4% em peso.

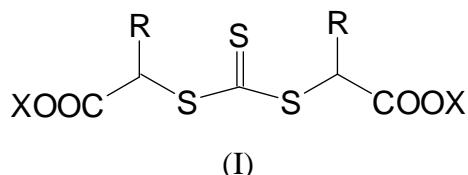
6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que todo hipofosfito de sódio é introduzido no reator de síntese durante etapa a).

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a solução de polímero de ácido (met)acrílico obtido contém monômero(s) (met)acrílico não polimerizado em uma quantidade de menos que 1,2% em peso, como determinado por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a solução de polímero de ácido (met)acrílico obtido contém íons fosfato HPO_4^{2-} em uma quantidade de menos que 0,4% em peso, como determinado por cromatografia de íon.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o composto da fórmula (I) é tal que R é CH_3 e X é Na.

10. Uso de hipofosfito de sódio NaPO_2H_2 ou um derivado do mesmo e um composto da fórmula (I):



de acordo com o qual:

- X representa Na, K ou H e

- R representa uma cadeia de alquila compreendendo 1 a 5 átomos de carbono,

caracterizado pelo fato de ser para preparar um polímero de ácido (met)acrílico em solução, dito polímero tendo uma massa molecular de menos que 8000 g/mol e um índice de polidispersidade (PI) entre 2 e 5; em que a porcentagem em massa (peso/peso) entre o dito composto da fórmula (I) e o dito monômero(s) (met)acrílico é entre 0,1 e 2,5%, e em que a porcentagem em massa (peso/peso) entre NaPO₂H₂ e dito monômero(s) (met)acrílico é entre 2,9 e 5,8% em peso.