



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

(21) **PI 1004970-3 A2**

(22) Data de Depósito: 21/12/2010
(43) Data da Publicação: 26/03/2013
(RPI 2203)



(51) *Int.Cl.:*
B01F 17/16
C09C 1/42
C09C 3/08

(54) **Título:** PASTA FLUIDA MINERAL, E, MÉTODO PARA PREPARAR UMA PASTA FLUIDA MINERAL

(30) **Prioridade Unionista:** 22/12/2009 US 61/284636

(73) **Titular(es):** Angus Chemical Company, Dow Global Technologies, Inc.

(72) **Inventor(es):** Asghar Akber Peera, Glen Robinson, Ian Tomlinson

(57) **Resumo:** PASTA FLUIDA MINERAL, E, MÉTODO PARA PREPARAR UMA PASTA FLUIDA MINERAL. Uma nova classe de compostos, isto é, diamino álcoois, é descrito, junto com um processo para a sua produção e seu uso como modificadores de reologia em pastas fluidas minerais sólidas altas, tais como pastas fluidas de argila de caulim.

“PASTA FLUIDA MINERAL, E, MÉTODO PARA PREPARAR UMA PASTA FLUIDA MINERAL”

Campo da Invenção

5 A presente invenção diz respeito a uma nova classe de compostos, isto é, diamino-álcoois, um processo para produzir os mesmos, e seu uso como modificadores de reologia em pastas fluidas minerais sólidas superiores.

Fundamentos da Invenção

10 Os compostos de amina simples são conhecidos por fornecer propriedades neuralizantes, dispersantes e endurecedoras quando adicionados a revestimentos, pastas fluidas minerais e formulação epóxi. Os métodos para a fabricação de composto de amina simples são bem documentados e conhecidos na técnica e quando o objetivo é preparar aminas primárias, as vias preferidas frequentemente envolvem compostos de nitroálcool intermediários. Por várias razões, deve ser vantajoso ter compostos com mais
15 do que um grupo amino e teor de composto orgânico volátil ("VOC").

Os compostos orgânicos voláteis são compostos químicos orgânicos que têm pressões de vapor altas o bastante sob condições normais (isto é, 1 atmosfera e 25°C) para vaporizar significativamente e entrar na atmosfera. Estes incluem uma variedade de produtos químicos, muitos dos
20 quais têm efeitos de saúde adversos e são emitidos por uma ampla variedade de produtos que incluem mas não são limitados a: tintas e vernizes, retiradores de tinta, suprimentos de limpeza, pesticidas, materiais de construção e mobílias, equipamento de escritório tais como copiadoras e impressoras, fluidos de correção e papel copiador sem carbono, materiais
25 gráficos e craft incluindo colas e adesivos, marcadores permanentes e soluções fotográficas. A minimização de teor de VOC tornou-se foco de atenção pública bem como regulação do governo.

Os processos para a fabricação dos compostos de nitroálcool intermediários, são conhecidos e tipicamente envolvem a reação de nitroaldol

(Reação de Henry) entre nitroalcanos e aldeídos. Existe referência ocasional à preparação de dinitro álcoois que envolve uma adição de Michael tandem e Reação de Henry de um nitroalcano com um α,β -insaturado aldeído. Por exemplo, ver "Secondary dinitro alcohols," Smith, Curtis W. (Shell Development Co.) 1949 e Patente U. S. No. 2,475,996, que descreve a fabricação do nitro álcool 2,5,6-trimetil-2,6-dinitro-3-heptanol. Este nitro álcool também é preferido como um intermediário para a fabricação de um inibidor de vasopectidase, como debatido em Efficient Asymmetric Synthesis of the Vasopectidase Inhibitor BMS-189921 de Janak Singh et al., Org. Lett. (2003), 5, 17, 3155-3158. Além disso, a fabricação do composto de nitro álcool 2,6-dinitro-5-fenil-heptan-3-ol foi descrito em David St. Clair Black et. al. Australian Journal of Chemistry, 1976, 29(11), 2511. Também é bem estabelecido, os compostos de nitro álcool podem ser facilmente convertidos aos compostos de aminoálcool pela hidrogenação com o hidrogênio em um catalisador adequado, por exemplo níquel de Raney ou um catalisador com base em platina ou paládio (Pt ou Pd na forma elementar ou como óxidos, com ou sem suportes, por exemplo, carbono). Aqueles habilitados na técnica também estão cientes que outros agentes redutores que reduzirão nitroalcanos a aminas primárias incluem combinações de metal/ácido, por exemplo, ferro/ácido acético e hidretos de alumínio. Os agentes redutores preferidos incluem gás hidrogênio em combinação com qualquer um dos catalisadores: níquel de Raney, platina ou paládio.

Os compostos de diaminoálcool e seus usos, por outro lado, são representados de maneira não corrente na técnica anterior.

Os compostos de diaminoálcool descritos neste desempenharão excelentemente como dispersantes em sistemas de pasta fluida mineral, particularmente em pastas fluidas aquosas de argila de caulim tendo teor de sólidos altos (isto é, mais do que 50 % em peso de sólidos) enquanto mantém-se a fluidez necessária para o manuseio. O caulim

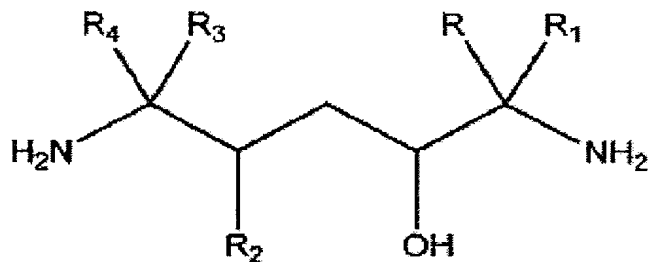
calcinado é um silicato de alumínio anidro produzido pela calcinação (aquecimento) de material de caulim natural ultrafino em altas temperaturas (700°C a 1000°C) em uma estufa. O processo de calcinação branqueia e endurece, melhora as propriedades elétricas e altera o tamanho e a forma das partículas de caulim. O caulim calcinado é útil para melhorar as propriedades térmicas de películas agrícolas, melhora o desempenho elétrico do cabo de cloreto de poli(vinila), fornecendo um enchedor funcional em materiais termoplásticos e como um aditivo para melhorar a opacidade em tintas.

Até hoje, os sais de poliacrilato foram utilizados como agentes dispersantes em pastas fluidas minerais, tais como argilas de caulim, para comunicar fluidez, visto que o sistema não fluirá na ausência de um agente dispersante. Os sais de poliacrilato têm boas características de manuseio e segurança, mas apenas permitiram que as capacidades de dispersão limitadas como o teor de sólidos fossem aumentadas. As diaminas simples, tais como etilenodiamina têm limitações reológicas quando os carregamentos sólidos superiores são encontrados, enquanto as diaminas de cadeia mais longa tornam-se altamente coloridas e têm um odor muito ofensivo. Os aminoálcoois simples, tais como 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), não têm um grau alto de adsorção à superfície de argila calcinada e têm eficiência baixa como tratamentos de superfície ou dispersantes simples. Existe uma necessidade quanto a novos agentes dispersantes que podem fornecer pastas fluidas de argila de caulim aquosas (preferivelmente, pastas fluidas de argila de caulim calcinadas) têm sólidos superiores (>50 % de sólidos). É um outro objetivo desta invenção para fornecer pastas fluidas de argila calcinada aquosas sólidas superiores que são suficientemente fluida e não requerem tecnologias dispersantes múltiplas que não atingem o nível desejado de fluidez em carregamento de sólidos aumentado.

Sumário da Invenção

A presente invenção fornece uma pasta fluida mineral que

compreende: (a) 40 a 55 % em peso de água; (b) 45 a 58 % em peso de um material de argila particulado sólido e (c) até 2 % em peso de um composto de diamino álcool tendo a fórmula:

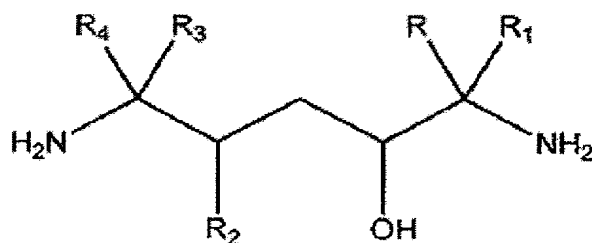


em que R é independentemente hidrogênio, alquila, arila ou -CH₂OH; R₁ é independentemente hidrogênio, alquila ou -CH₂OH; alternativamente, R e R₁ podem ser ligados juntos para formar um cicloalquila; R₂ é independentemente hidrogênio, metila, alquila, fenila ou fenila substituída; R₃ é independentemente hidrogênio, alquila, fenila ou fenila substituída ou -CH₂OH; R₄ é independentemente hidrogênio, alquila ou -CH₂OH e alternativamente, R₃ e R₄ podem ser ligados juntos para formar um cicloalquila; em que todas as porcentagens em peso são fundamentadas no peso total da pasta fluida mineral.

O material de argila particulado sólido pode compreender argila, por exemplo, sem limitação argila de caulim.

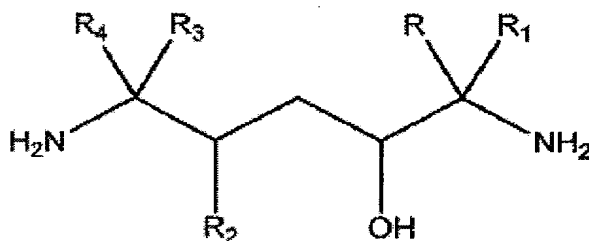
15 Descrição Detalhada da Invenção

Uma classe nova e útil de composto amino, isto é, diamino álcoois, verificou-se, juntos com os processos para a sua fabricação. Estes compostos são produzidos por Reação de Michael e de Reação tandem de nitroalcano com um ou mais aldeídos α,β -insaturados e, opcionalmente, pós-reagido com um aldeído tal como formaldeído. Como um resultado, os compostos de diaminoálcool produzidos têm grupos amina primários, preferivelmente ligados aos átomos de carbono terciários, com teor baixo dos compostos orgânicos voláteis (VOCs). Estes podem ser representados pela seguinte fórmula:



em que R é independentemente hidrogênio, alquila, arila ou -CH₂OH; R₁ é independentemente hidrogênio, alquila ou -CH₂OH; alternativamente, R e R₁ podem ser ligados juntos para formar um cicloalquila; R₂ é independentemente hidrogênio, metila, alquila, fenila ou fenila substituída; R₃ é independentemente hidrogênio, alquila, fenila ou fenila substituída ou -CH₂OH; R₄ é independentemente hidrogênio, alquila ou -CH₂OH e alternativamente, R₃ e R₄ podem ser ligados juntos para formar um cicloalquila.

A categoria precedente de diamino álcoois inclui vários graus de poli-álcoois ("polióis") bem como diamino mono-álcoois simples. Os diamino mono-álcoois mais simples devem ter a seguinte fórmula:

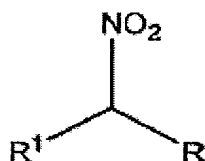


em que R é independentemente hidrogênio, alquila, fenila ou fenila substituída; R₁ é independentemente hidrogênio ou alquila; alternativamente, R e R₁ podem ser ligados juntos para formar um cicloalquila; R₂ é independentemente hidrogênio, alquila ou fenila ou fenila substituído; R₃ é independentemente hidrogênio, alquila ou arila; R₄ é independentemente hidrogênio ou alquila e alternativamente, R₃ e R₄ podem ser ligados juntos para formar um cicloalquila.

Os diamino mono-álcoois da presente invenção podem ser produzidos pela reação de um nitroalcano e um aldeído α,β -insaturado que produz um composto de dinitro álcool intermediário. Esta reação é

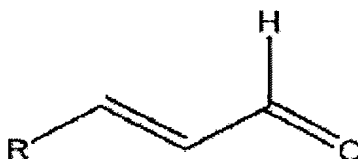
tipicamente operada em temperaturas entre 0°C e 100°C sob pressão atmosférica, por exemplo, sem limitação entre 0°C e 50°C. Os requerentes observaram surpreendente e convenientemente que esta reação precede sequencialmente com a adição de Michael de nitroalcano à olefina que ocorre primeiro, seguido pela reação de aldol (Henry) em que o segundo nitroalcano é adicionado ao aldeído, para produzir uma espécie simples de intermediário de dinitro mono-álcool.

O nitroalcano pode ser um nitroalcano primário ou secundário tendo a fórmula:



em que R é hidrogênio, R¹ é hidrogênio, alquila, fenila ou fenila substituída ou em que R é alquila, fenila ou fenila substituído, e R¹ é alquila ou R e R¹ podem ser ligados juntos para formar um cicloalquila. Por exemplo, sem limitação, nitrometano, nitroetano, 2-nitropropano, nitrocicloexano etc. são todos nitroalcanos adequados para o uso como materiais de partida para preparar os compostos de diaminoálcool de acordo com a presente invenção. Mais particularmente, o nitroalcano primário ou secundário pode ser um nitroalcano C₁-C₂₀, um nitroalcano C₁-C₁₀ ou ainda um nitroalcano C₂-C₆.

Os aldeídos α,β-insaturados adequados têm a seguinte fórmula:



em que R é hidrogênio, metila (alquila), fenila ou fenila substituída. Os aldeídos insaturados incluem, mas não são limitados a, acroleína, crotonaldeído, cinamalaldeído, derivados de cinamalaldeído

substituído no anel aromático, etc.

A reação de Michael-Henry sequencial precedente entre o nitroalcano e aldeído insaturado ocorre na presença de um catalisador adequado que inclui, mas não limitado a, bases orgânicas, tais como 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno ("DBU"), 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol ("DMAMP"), trimetilamina (TMA), dimetilisopropilamina (DMIPA), N,N,N',N'-tetrametilguanidina (TMG), base de Verkade, etc. Alternativamente, as bases inorgânicas, tais como carbonato de potássio, e hidróxido de sódio também podem ser usados como catalisadores para a reação de Michael-Henry sequencial descrita acima.

Os materiais de partida são fornecidos em uma razão molar de nitroalcano a aldeído de tipicamente 2:1. A reação pode ser realizada com ou sem um solvente, de acordo com a preferência do prático. Os solventes adequados incluem, mas não são limitados a tetraidrofurano, 2-metiltetraidrofurano, dioxano.

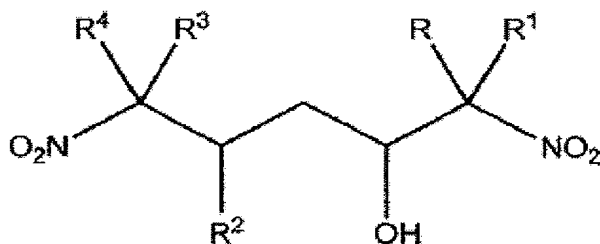
Quando o produto desejado é um composto de diamino poli-álcool, o (1) nitroalcano é um nitroalcano primário e o processo para a produção do composto de diamino poli-álcool ainda compreende, após reagir o (1) nitroalcano primário e (2) aldeído α,β -insaturado, mas antes de reduzir o nitro álcool resultante, ainda reage o nitro álcool resultante com (3) um aldeído, tal como formaldeído, para formar um composto de dinitro poli-álcool, que, então, ainda é reduzido sob condições de hidrogenação e na presença de um catalisador.

Mais particularmente, a produção de compostos de diamino poli-álcool (poliol) procede como segue: (A) reagir (1) um nitroalcano primário e (2) um aldeído α,β -insaturado para formar um dinitroálcool; (B) ainda reage o dinitroálcool com (3) um aldeído, tal como formaldeído, para formar um dinitro poli-álcool (por exemplo, um produto de dinitro-diálcool ou dinitro-triálcool) e (C) então, ainda reduzir o produto de dinitro poli-álcool

ao produto de diamino poli-álcool correspondente sob condições de hidrogenação, na presença de um catalisador. A reação é realizada sob condições em que a adição de Michael do nitroalcano ocorre mais rapidamente do que a Reação de Henry (isto é, temperaturas entre 0°C e 100°C sob pressão atmosférica, por exemplo, sem limitação, entre 0°C e 50°C), permitindo que as reações sequenciais produzam o dinitro poli-álcool. O (1) nitroalcano e o (2) aldeído são fornecidos em uma razão molar de 2:1 durante a primeira etapa de reação que produz o dinitro álcool. O nitroalcano primário pode ser um nitroalcano C1-C20 primário, por exemplo, sem limitação, um nitroalcano C₁-C₁₀ primário. O aldeído α,β-insaturado pode ser selecionado do grupo que consiste de: acroleína, crotonaldeído, cinamaldeído e derivados de cinamaldeído substituído no anel aromático.

A reação subsequente do dinitro álcool com um segundo aldeído, tal como formaldeído, ocorre após a finalização da reação para formar o nitro álcool foi confirmada (por exemplo, tal como por métodos analíticos conhecido por pessoas de habilidade comum na técnica que inclui, mas não limitado a, cromatografia gasosa ou cromatografia líquida de alto desempenho). A razão do formaldeído ao dinitro álcool é tipicamente 2:1 para esta etapa de reação sequencial. Novamente, esta reação pode ser realizada com ou sem o solvente, de acordo com a preferência do prático, tal como, sem limitação, tetraidrofurano, 2-metiltetraidrofurano, dioxano.

O composto de dinitro álcool intermediário produzido pela reação de Michael-Henry sequencial descrita acima tem a seguinte fórmula:



em que R é independentemente hidrogênio, alquila, arila, ou -CH₂OH; R¹ é independentemente hidrogênio, alquila, ou -CH₂OH;

alternativamente, R e R¹ pode ser ligado junto para formar um cicloalquila; R² é independentemente hidrogênio, metila, alquila, fenila ou fenila substituída; R³ é independentemente hidrogênio, alquila, arila, ou -CH₂OH; R⁴ é independentemente hidrogênio, alquila, ou -CH₂OH e alternativamente, R³ e R⁴ pode ser ligado junto para formar um cicloalquila.

Em uma forma de realização particular, o nitroalcano é 2-nitropropano e o α , β -aldeído insaturado é crotonaldeído ou cinamaldeído, que pode produzir um composto de monoálcool dinitro.

O intermediário de dinitro álcool, se mono- ou poli-álcool, é então ainda reduzido sob condições de hidrogenação na presença de um catalisador adequado para produzir o diaminoálcool desejado que compreende dois grupos amino, cada um que é ligado a um átomo de carbono terciário. Os catalisadores de hidrogenação adequados incluem, sem limitação, níquel de Raney, ou um catalisador com base em platina ou paládio, (por exemplo, platina ou paládio na forma elemental ou como óxidos, com ou sem suportes, por exemplo, carbono). Outros agentes de redução adequados incluem, sem limitação, combinações de metal/ácido, por exemplo, ferro/ácido acético e hidretos de alumínio. Um exemplo de um sistema de catalisador de hidrogenação adequado para o uso de acordo com a presente invenção é gás de hidrogênio em combinação com qualquer um do níquel de Raney, platina ou paládio.

A hidrogenação de dinitro álcool para produzir o diaminoálcool pode ser realizado nas pressões entre 100 e 1000 libras por polegada quadrada ("psi") (6,89 e 68,95 bar) e temperaturas entre 30°C e 100°C. Um solvente pode ser usado, tal como, sem limitação, tetraidrofurano ou metanol.

Os compostos de diaminoálcool resultantes fornecem características melhoradas quando usado como dispersantes nas pastas fluidas de minerais, tal como pastas fluidas de argila. Por exemplo, os novos

compostos de diaminoálcool da presente invenção são agentes dispersantes efetivos para as pastas fluidas de argila de caulim, particularmente pastas fluidas de argila de caulim. Estes aminoálcoois multifuncionais previamente não conhecidos são VOC baixo e odor baixo, e quando aplicado como agentes dispersantes pelas argilas calcinadas, estes materiais permitem as capacidades dispersivas que deixam os carregamentos sólidos melhorados das pastas fluidas aquosas enquanto a manutenção da fluidez desejável nos níveis sólidos aumentados, sem a aplicação das tecnologias dispersantes adicionais.

A argila contendo caulim calcinado é tipicamente obtida pelo aquecimento de uma argila contendo caulim hídrico, em um forno ou aparelho similar. Tipicamente a calcinação total ocorre em temperatura próxima ou maior do que 900°C. A argila contendo caulim pode incluir, sem limitação, qualquer argila de caulim, bruto, processado ou parcialmente processado. Por exemplo, a argila de caulim podem ser uma argila de caulim bruto, total ou parcial. Além disso, a argila bruta pode compreender a argila cinza, ou argila creme e deste modo, a argila bruta pode ser uma combinação de argilas e pode ser uma argila macia ou dura. A argila bruta pode conter uma substância orgânica (isto é, cinza bruto) ou pode substancialmente perder a substância orgânica (isto é, creme, brutos marrom, marrom claro ou vermelho). Outros materiais também podem estar presentes na argila contendo caulim hídrico, tal como uma ou mais de sílica, sílica cristalina, ou qualquer outro material, composto, ou composição observada ou usada no material de corpo de cerâmica.

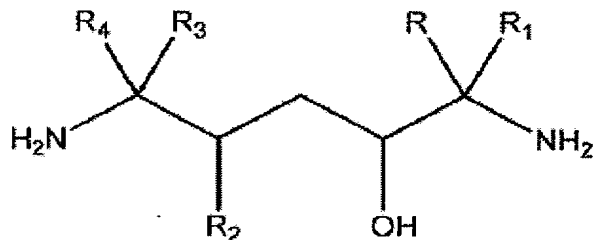
Adicionalmente, o caulim usado em qualquer um dos métodos obtidos podem ser uma argila fracionada, tendo uma distribuição do tamanho de partícula que foi modificado ou agregado, tal como pelos métodos mecânicos ou pelos métodos alternativos tal como fracionamento química ou agregação, no qual os métodos são bem conhecidos na técnica. A fracionamento pode ser realizada em qualquer etapa desejada no método, tal

como antes ou após a calcinação da argila contendo caulim.

Adicionalmente, a argila (ou bruto), caulim ou outra argila, podem ser triturados, por exemplo, deslaminado para modificar sua forma e/ou tamanho de partícula. Os métodos de deslaminação são bem conhecidos na técnica. Adicionalmente, a modificação de um resultante pelo menos caulim parcialmente calcinado pode ser feito, por exemplo, pela trituração. Os procedimentos de trituração são bem conhecidos na técnica e podem incluir, por exemplo, trituração química ou trituração por atrito.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, o pigmento de argila calcinado, em sua forma, pode ser a superfície tratada pela adição de até 2 % em peso dos compostos de diaminoálcool, com base no peso total de um pigmento de argila, em uma operação de mistura mecânica simples. Alternativamente, o pigmento de argila calcinado seco pode ser a superfície tratada por qualquer um dos meios geralmente conhecidos ou desenvolvidos pelas pessoas de habilidade comum na técnica (por exemplo, secagem por pulverização, mistura, etc.). A argila calcinada tratada é então adicionada a água sob agitação para formar uma pasta fluida, que pode então ser usada em qualquer número de aplicações incluindo mas não limitado aos revestimentos e formulações de tinta, formação de tampa de fusão, enchedores de papel e aditivos plásticos.

Uma pasta fluida mineral de acordo com uma forma de realização da presente invenção compreende (a) 40 a 55 % em peso de água; (b) 45 a 58 % em peso de um material de argila particulado sólido e (c) até 2 % em peso de um composto de diamino-álcool tendo a fórmula:



em que R é independentemente hidrogênio, alquila, arila, ou -

CH₂OH; R₁ é independentemente hidrogênio, alquila, ou -CH₂OH; alternativamente, R e R₁ pode ser ligado junto para formar um cicloalquila; R₂ é independentemente hidrogênio, metila, alquila, fenila ou fenila substituída; R₃ é independentemente hidrogênio, alquila, fenila ou fenila substituída, ou -CH₂OH; R₄ é independentemente hidrogênio, alquila, ou -CH₂OH e alternativamente, R₃ e R₄ pode ser ligado junto para formar um cicloalquila;

em que todas as porcentagens em peso são fundamentadas no peso total da pasta fluida mineral.

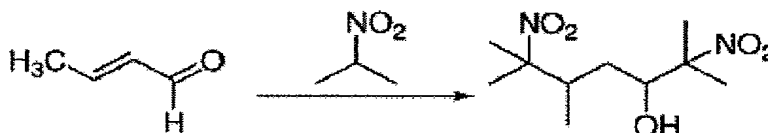
O material particulado sólido pode compreender argila, tal como, sem limitação, argila de caulim, bruta ou não calcinada, colorida ou não.

Em outra forma de realização da presente invenção é um método para preparar uma pasta fluida mineral tendo maior do que 50 % em peso conteúdos de sólidos, com base no peso total da pasta fluida mineral que compreende a combinação (a) 40 a 55 % em peso de água; (b) 45 a 58 % em peso de um material de argila de particulado sólido e (c) até 2 % em peso do composto diaminoálcool novo descrito acima.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Síntese de 2,5,6-trimetil-2,6-dinitroheptan-3-ol
(intermediário de dinitro álcool)



Um frasco de fundo redondo de 3 bocas equipado com uma barra de agitação, termoligação, funil de gotejamento coberto com entrada de nitrogênio e o condensador foi carregado com 2-nitropropano ("2-NP") (50 g, 0,56 mols, 5,0 equivalentes) e quantidade catalítica de DBU. A solução amarela foi misturada sob nitrogênio por cerca de trinta minutos. Para esta mistura foi adicionado crotonaldeído (7,9 g, 9,2 mL, 0,112 mols, 1,0

equivalente) às gotas em um período de vinte minutos. A adição de crotonaldeído foi feita em três condições diferentes, como seguem e todos destes produziram os mesmos resultados.

Condições:

(a). Adicionar crotonaldeído à mistura 2-NP/DBU que está a - 30°C e aquecida em temperatura ambiente.

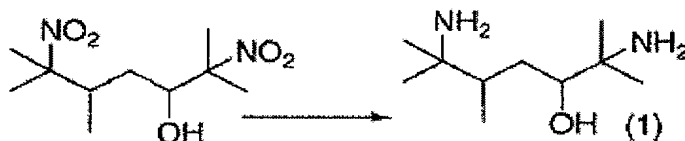
(b). Adicionar crotonaldeído à mistura 2-NP/DBU que está a 20°C e aquecido em temperatura ambiente.

(c). Adicionar crotonaldeído à mistura 2-NP/DBU que está em temperatura ambiente.

Em cada caso, após adição completa, a reação foi agitada por aproximadamente 5 a 6 horas em temperatura ambiente. Durante este período, sólido branco retirado da solução. Neste ponto, análise GC mostrou a ausência de qualquer crotonaldeído na mistura de reação. Após deixar a mistura de reação agitar durante a noite em temperatura ambiente e sob nitrogênio, o sólido branco foi filtrado à vácuo a partir da solução e o sólido lavado em toda parte com água. O sólido foi secado em ar, seguido pela secagem à vácuo, a 45°C. O rendimento total do álcool nitro desejado foi 72 % (27,8 g). O teste de ressonância magnética nuclear ("RMN") e cromatografia líquida (LC) mostrou que o produto foi > 99 % puro.

^{13}C RMN (CDCl_3): δ 14,1, 20,7, 22,5, 23,1, 23,6, 33,5, 37,9, 73,1, 91,8 e 92,1 ppm.

Síntese de 2,6-diamino-2,5,6-trimetileptan-3-ol
(diaminoálcool)



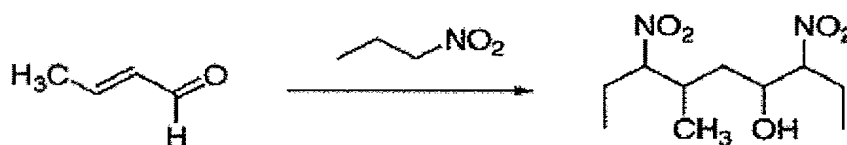
25 g do álcool nitro acima foi dissolvido em 200 mL de metanol e hidrogenado sob autoclave a 60°C usando 14,2 g de RaNi 3111 como um catalisador e na pressão 600 psi. Após o trabalho que inclui a

filtração do catalisador e remoção de metanol, aproximadamente 11 g (59 % de rendimento) do líquido incolor/verde claro viscoso inferior foi obtido. RMN e análise de espectroscopia de massa da cromatografia gasosa (“GC-MS”) confirmou a presença do álcool amino desejado. A espectroscopia de massa de ionização química (CI-MS) mostrou [M+H] 189 e GC mostrou que a pureza do material a ser 94 %. O ponto de ebulição do material foi aproximadamente 125°C a 135°C a 5,1 torr. O VOC do material, como determinado pelo método EPA 24 modificado, é 40 %. O pKa das aminas foi 10,12.

^{13}C RMN (CDCl_3): δ 16,8, 25,2, 27,9, 30,8, 34,7, 42,2, 51,8, 52,8 e 77,3 ppm.

Exemplo 2

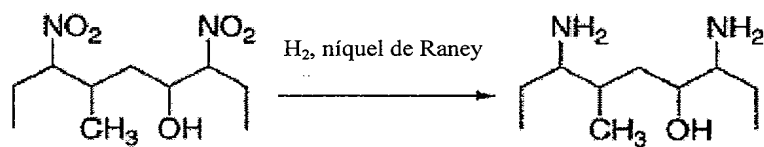
Síntese de 6-metil-3,7-dinitrononan-4-ol
(intermediário de dinitro álcool)



Um frasco de fundo redondo de 3 bocas equipado com uma barra de agitação, termoligação, funil de gotejamento coberto com entrada de nitrogênio e o condensador foi carregado com 2-Nitropropano (50 g, 0,56 mols, 5,0 equivalentes) e quantidade catalítica de DBU. A solução amarela profunda foi misturada sob nitrogênio por cerca de trinta minutos. Para esta mistura foi adicionado crotonaldeído (7,9 g, 9,2 mL, 0,112 mols, 1,0 equivalente) às gotas em um período de vinte minutos. A adição de crotonaldeído neste caso foi feito em temperatura ambiente e durante a adição, exotermia de cerca de 12°C a 15°C foi observado. Após adição completa, a reação foi agitada em temperatura ambiente por 6 horas. Neste período, a análise GC mostrou a ausência de crotonaldeído a partir da mistura. A reação foi deixada agitar em temperatura ambiente durante a noite e a análise de cromatografia líquida de desempenho alto (HPLC) mostrou a

presença de apenas dois picos que correspondem ao 1-NP no qual está em excesso e o produto desejado (aduto 1CA + 2NP). Excesso 1-NP foi removido pela destilação à vácuo e o líquido viscoso laranja resultante foi submetido a hidrogenação. Este material foi de cerca de 37,2 g de peso total entretanto
5 ainda tem algum 1-NP remanescente.

Síntese de 3,7-diamino-6-metilnonan-4-ol
(intermediário de diaminoálcool)



37,2 g do álcool nitro acima foi dissolvido em 50 mL de metanol e hidrogenado sob hidrogênio na autoclave a 60°C, usando 14,3 g de
10 RaNi 3111 como um catalisador e na pressão 600 psi. Após o trabalho que inclui a filtração do catalisador e remoção de metanol, aproximadamente 18g (64 % de rendimento) do líquido amarelo viscoso inferior foi obtido. Análise GC-MS confirmou a presença do álcool amino desejado. Cl-MS mostrou [M+H] = 189 e GC mostrou que a pureza do material a ser 50 %. Os restantes
15 foram os materiais de ebulição inferiores. O pKa das aminas foi 9,85.

Exemplo 3

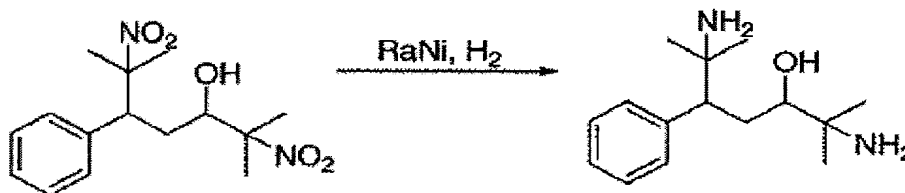
Síntese de 2,6-dimetil-2,6-dinitro-5-fenileptan-3-ol
(intermediário de dinitro álcool)



Um frasco de fundo redondo de 3 bocas equipado com uma
20 barra de agitação, termoligação, funil de gotejamento coberto com entrada de nitrogênio e o condensador foi carregado com 2-Nitropropano (101,1 g, 1,14 mols, 6,0 equivalentes) e quantidade catalítica de DBU. A solução amarela foi misturada sob nitrogênio por cerca de vinte minutos. Para esta mistura foi

adicionado trans-cinamaldeído (25,0 g, 0,19 mols, 1,0 equivalente) às gotas em um período de vinte minutos. Durante a adição de trans-cinamaldeído a nitro parafina, um exotermia de aproximadamente 22°C foi observado. Após adição completa, a mistura de reação foi aquecida a 50°C por 4 horas. Após o período de aquecimento, a mistura foi deixada esfriar levemente em temperatura ambiente. Quando a temperatura de mistura de reação atingiu 36,8°C, a sólido amarelo claro retirado da solução. O sólido foi filtrado através de um funil Buchner e lavado em toda parte com pentano e éter. O pó branco foi deixado secar sob vácuo por 1 hora. O rendimento total do álcool nitro desejado foi 62 % (36 g). RMN mostrou que o produto foi > 99 % puro. ¹H RMN (CDCl₃): δ 1,45-2,27 (m, 15H), 3,52-3,54 (m, 1H), 3,67-3,74 (m, 1H), 7,17-7,34 (m, 5H), ¹³C RMN (CDCl₃): δ 20,8, 22,4, 23,2, 25,8, 31,3, 50,3, 72,9, 91,5, 91,6, 128,1, 128,7, 129,4, 136,6 ppm.

Síntese de 2,6-diamino-2,6-dimetil-5-fenileptan-3-ol
(diaminoálcool)



50 g do álcool nitro acima foi dissolvido em 300 mL de metanol e hidrogenado na autoclave a 60°C usando 24,3 g de RaNi 3111 como um catalisador e na pressão 600 psi. Após o trabalho que inclui a filtração do catalisador e remoção de metanol, aproximadamente 40 g (68 % de rendimento) do líquido incolor/amarelo claro viscoso alto foi obtido. RMN e Análise GC-MS confirmou a presença do álcool amino desejado. Cl-MS mostrou [M+H] = 251 e GC mostrou que a pureza do material a ser 78 % reto a partir da autoclave. O restante do material visto ser monoaduto obtido da reversão da reação de Henry. A mistura foi purificada pela destilação à vácuo aproximadamente 96,2 % de pureza do material desejado foi obtido. O ponto de ebulição do material foi aproximadamente 150°C a 160°C a 5,0 torr. O

pKa das aminas foi 9,65. O VOC do material, como determinado pelo método EPA 24 modificado, é 4,4 %. ^1H RMN (CDCl_3): δ 0,91 a 0,99 (m, 12H), 1,67-1,81 (m, 3H), 2,71-2,76 (m, 2H), 7,08-7,23 (m, 5H), ^{13}C RMN (CDCl_3): δ 24,6, 27,9, 28,3, 29,8, 31,6, 51,8, 52,6, 54,2, 75,9, 126,3, 127,8, 129,4, 142,0 ppm.

Teor orgânico volátil (VOC). VOC é medido seguindo o método EPA 24 modificado. O VOC foi medido apenas pela amina limpa e o sistema totalmente não formulado. Os aminas são pesados em um cadinho e mantido em um forno por 1 hora a 105 a 110°C. A perda de peso percentual é relacionada como o VOC, corrigido pelo teor de água em uma amostra que pode ser medida pela titulação Karl Fisher.

Exemplo 4

Pasta fluida mineral

2,6-diamino-2,5,6-trimetileptan-3-ol preparados nos Exemplo 1 foi usado como um estabilizador de reologia por uma suspensão de caulim aquosa como seguem. Uma pasta fluida de controle de caulim foi preparado pela primeira mistura de água com Dispex N40V (dispersante de poliacrilato comercialmente disponível da Allied Colloids) em um recipiente com um agitador pela mistura. Para esta mistura, o pigmento caulim não tratado secado foi adicionado sob agitação a um sólido adequado e nível de fluidez típico de pastas fluidas de argilas calcinadas como referenciadas como o controle na tabela abaixo. As pastas fluidas de teste foram preparadas pela utilização do pigmento de caulim seco que foi primeiro tratado pela mistura simples do pigmento em um recipiente com o diaminoálcool. Esta operação consiste da mistura do caulim com diaminoálcool em um recipiente que foi coberto e colocado em um moinho de rolos por 8 horas para permitir o diaminoálcool para tratar adequadamente a superfície de caulim. A argila calcinada tratada foi então adicionada incrementalmente a um recipiente contendo água com agitação. Os valores de viscosidade foram registrados a 1

% das dosagens incrementais de caulim acima de 50 % dos carregamentos sólidos. Os dados mostram que um mínimo de 2 % de aumento nos sólidos é obtido enquanto mantendo a fluidez da pasta fluida na viscosidade comparável.

5 Tabela – Desempenho de CROT-AMP-NH₂ na argila de caulim calcinado

Sólidos de argila (% em peso)	Viscosidade	cP, 100 rpm
	Controle (Dispex N40V apenas)	Tratado por Diamina (sem Dispex N40V)
Teste		
50,0	41	36
dilatador versus controle	---	levemente menor
51,0	46	40
52,0	54	44
53,0	58	50
54,0	64	55

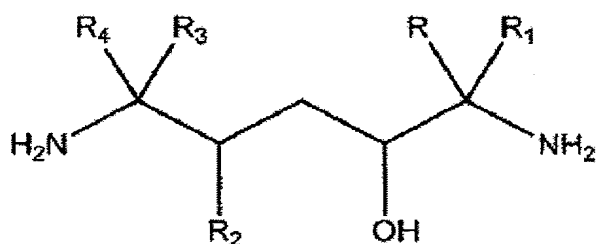
REIVINDICAÇÕES

1. Pasta fluida mineral, caracterizada pelo fato de que compreende:

(a) 40 a 55 % em peso de água;

(b) 45 a 58 % em peso de um material de argila particulado sólido e

(c) até 2 % em peso de um composto de diamino álcool tendo a fórmula:



em que R é independentemente hidrogênio, alquila, arila ou -CH₂OH; R₁ é independentemente hidrogênio, alquila ou -CH₂OH; alternativamente, R e R₁ podem ser ligados juntos para formar um cicloalquila; R₂ é independentemente hidrogênio, metila, alquila, fenila ou fenila substituída; R₃ é independentemente hidrogênio, alquila, fenila ou fenila substituída ou -CH₂OH; R₄ é independentemente hidrogênio, alquila ou -CH₂OH e alternativamente, R₃ e R₄ podem ser ligados juntos para formar um cicloalquila; em que todas as porcentagens em peso são fundamentadas no peso total da pasta fluida mineral.

2. Pasta fluida mineral de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o material de argila particulado sólido compreende argila.

3. Pasta fluida mineral de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a argila compreende argila de caulim.

4. Pasta fluida mineral de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que R, R₁, R₂, R₃ e R₄ são, cada um, metila.

5. Pasta fluida mineral de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada pelo fato de que R, R₁, R₃ e R₄ são, cada um, metila. R₂ é fenila.

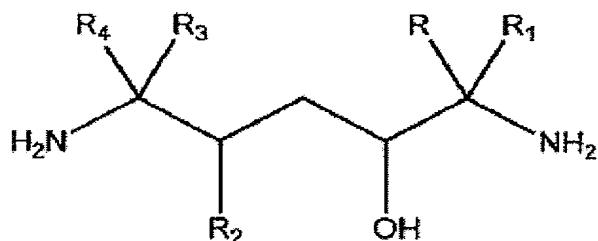
6. Método para preparar uma pasta fluida mineral tendo mais do que 50 % em peso de teor de sólidos, com base no peso total da pasta fluida mineral, caracterizado pelo fato de que compreende combinar:

5

(a) 40 a 55 % em peso de água;

(b) 45 a 58 % em peso de um material de argila particulado sólido e

(c) até 2 % em peso de um composto de diamino álcool tendo a fórmula:



10

em que R é independentemente hidrogênio, alquila, arila ou -CH₂OH; R₁ é independentemente hidrogênio, alquila ou -CH₂OH; alternativamente, R e R₁ podem ser ligados juntos para formar um cicloalquila; R₂ é independentemente hidrogênio, metila, alquila, fenila ou fenila substituída; R₃ é independentemente hidrogênio, alquila, fenila ou fenila substituída ou -CH₂OH; R₄ é independentemente hidrogênio, alquila ou -CH₂OH e alternativamente, R₃ e R₄ podem ser ligados juntos para formar um cicloalquila;

15

em que todas as porcentagens em peso são fundamentadas no peso total da pasta fluida mineral.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o material de argila particulado sólido compreende argila de caulim.

20

8. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que R, R₁, R₂, R₃ e R₄ são, cada um, metila e R₅ é hidrogênio.

9. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que R, R₁, R₃ e R₄ são, cada um, metila, R₂ é fenila e R₅ é hidrogênio.

25

RESUMO

“PASTA FLUIDA MINERAL, E, MÉTODO PARA PREPARAR UMA PASTA FLUIDA MINERAL”

5 Uma nova classe de compostos, isto é, diamino álcoois, é descrito, junto com um processo para a sua produção e seu uso como modificadores de reologia em pastas fluidas minerais sólidas altas, tais como pastas fluidas de argila de caulim.