



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

(11) PI 0711459-1 B1

(22) Data do Depósito: 01/05/2007

(45) Data de Concessão: 17/04/2018



(54) Título: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE PARTÍCULA GRANULAR DE POLÍMERO CARBOXILADO

(51) Int.Cl.: C08J 3/12

(30) Prioridade Unionista: 08/06/2006 JP 2006-159860, 12/05/2006 JP 2006-134372

(73) Titular(es): SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.

(72) Inventor(es): YUICHIRO MORIMITSU; MASATOYO YOSHINAKA; SHINJI KOBAYASHI

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE PARTÍCULA GRANULAR DE POLÍMERO CARBOXILADO**".

CAMPO TÉCNICO

5 A presente invenção refere-se a um método para produção de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila e partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila obtidas por esse método. Mais especificamente, a presente invenção refere-se a um método para produção de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila, que são
10 adequadamente utilizáveis como agentes espessantes para cosméticos e similares, e partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila obtidas por esse método.

TÉCNICA ANTERIOR

Conhecidos como polímeros contendo grupo carboxílico a serem
15 usados como agentes espessantes para cosméticos e similares, como umectantes para cataplasmas, e como estabilizantes de suspensão para emulsões, suspensões e similares, entre outros, são polímeros contendo grupo carboxílico do tipo reticulado e polímeros contendo grupo carboxílico modificado por alquila, entre outros. Conhecidos como polímeros contendo grupo carboxílico do tipo
20 reticulado são, por exemplo, copolímeros de um ácido carboxílico α,β -insaturado, como ácido acrílico, e um éter polialílico (cf. Documento de Patente 1), copolímeros de um ácido carboxílico α,β -insaturado e hexa-alil trimetileno trissulfona (cf. Documento de Patente 2), copolímeros de um ácido carboxílico α,β -insaturado e metacrilato de glicidila ou similares (cf. Documento de Patente
25 3), copolímeros de um ácido carboxílico α,β -insaturado e pentaeritritol alil éter (cf. Documento de patente 4, Documento de patente 5 e Documento de patente 6), e copolímeros de um ácido carboxílico α,β -insaturado, um éster de ácido (met) acrílico e pentaeritritol alil éter (cf. Documento de patente 7 e Documento de patente 8), entre outros.

30 Conhecidos como os polímeros contendo grupo carboxílico modificado por alquila são, por exemplo, copolímeros de poliácido acrílico ou ácido (met)acrílico e um éster de alquila de ácido(met)acrílico, entre outros.

Mais especificamente, há copolímeros conhecidos obtidos por reação de um montante específico de um monômero de ácido carboxílico olefinicamente insaturado com um montante específico de um éster de alquila de ácido (met) acrílico (o grupo alquila contendo 10 a 30 átomos de carbono) (cf. Documento de patente 9) e copolímeros obtidos por reação de um monômero de ácido carboxílico olefinicamente insaturado com um éster de alquila de ácido (met)acrílico (o grupo alquila contendo 8 a 30 átomos de carbono) (cf. Documento de patente 10).

Na utilização de partícula de polímero contendo grupo carboxila contendo um polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado, um polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila ou similar nos campos de aplicação acima mencionados, é primeiramente necessário para preparar uma dispersão aquosa uniforme de partículas de polímero contendo grupo carboxila e então neutralizar a dispersão com um álcali para fornecer um líquido viscoso neutralizado com uma concentração de cerca de 0,1 a 1% em peso. Entretanto, as partículas de polímero contendo grupo carboxila acima mencionadas estão geralmente na forma de um pó fino e, assim, grumos não dissolvidos se formam prontamente na ocasião de dispersar as partículas na água. A desvantagem é que uma vez que grupos não dissolvidos tenham se formado, uma camada com características de gel é formada na superfície de cada grumo, e assim, a taxa de permeação de água para o interior dos mesmos é reduzida e se torna difícil obter uma dispersão aquosa uniforme.

Assim, no preparo de uma dispersão aquosa de partículas de polímero contendo grupos carboxila, é necessário um procedimento que inclui adicionar gradualmente as partículas de polímero contendo grupo carboxila em forma de pó à água com agitação de alta velocidade, tendo, portanto, pouca eficiência de produção sendo, em alguns casos, necessário um aparelho de dissolução especial para evitar a formação de grumos não dissolvidos.

Além disso, as partículas de polímero contendo grupo carboxila mencionadas acima estão na forma de um pó fino e são facilmente carrega-

das eletricamente causando assim muita poeira. Portanto, as partículas de polímero contendo grupos carboxila mencionadas acima não são somente difíceis de manusear, mas também são desvantajosas do ponto de vista do ambiente de trabalho. Um outro problema é que as partículas de polímero contendo grupo carboxila em forma de pó fino possuem baixa densidade aparente causando por isso aumento no custo de transporte e exigem um grande número de locais de estocagem.

Assim, o advento de uma partícula granular de polímero contendo grupo carboxila tem sido esperado.

Na granulação de pó é geralmente utilizado um granulador. Os granuladores são classificados, de maneira geral, em três tipos, isto é granulação com mistura, granulação forçada e granulação utilizando calor.

Como granuladores para granulação com mistura, podem ser mencionados um granulador de leito fluidizado, um granulador de tombamento e similares, que produzem grânulos fazendo com que um pó flutue ou escoe por meio de uma corrente de ar ou pá de agitação ou por tombamento enquanto se pulveriza uniformemente o pó com um líquido para servir de ligante. Quando é feita uma tentativa de aplicar esses granuladores de granulação com mistura às partículas de polímero contendo grupo carboxila, é difícil fazer com que as partículas de polímero contendo grupo carboxila flutuem ou escoem por meio de uma corrente de ar ou pá de agitação ou por tombamento já que elas possuem diâmetro de partícula muito pequeno e baixa densidade aparente. Quanto ao líquido a ser usado como ligante é preferível água do ponto de vista de que a partícula de polímero contendo grupo carboxila é principalmente usada em preparações cosméticas e do ponto de vista do meio ambiente, por ser mais favorável ao mesmo. No entanto, quando as partículas de polímero contendo grupo carboxila flutuantes ou em escoamento são pulverizadas com água, as partículas de polímero contendo grupo carboxila adquirem pegajosidade e aderem à parede interna do granulador e bico pulverizador de ligante ou agarram-se umas nas outras para formar grandes grumos não dissolvidos.

Como granuladores para granulação forçada, podem ser men-

cionados um granulador de moldagem por compressão, um granulador de extrusão e similares. Como um exemplo de granulação de partículas de polímero contendo grupo carboxila utilizando granulação forçada, é conhecido o método que compreende comprimir o pó fino usando uma máquina de moldagem por compressão, seguida por moagem (cf. Documento de patente 5 11). Entretanto, este método tem problemas tais como, por exemplo, o fato das partículas de polímero contendo grupo carboxila serem excessivamente comprimidas pela pressão exercida pela máquina de moldagem por compressão e as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila 10 resultantes se tornarem deficientes no que diz respeito a sua propriedade de incharem na água.

Como granulador para granulação que utiliza calor, pode ser mencionado um secador por pulverização. Entretanto, este apresenta problemas como, por exemplo, o fato de ser economicamente desvantajoso devido à necessidade de diluir as partículas de polímero contendo grupo carboxila com água, um solvente orgânico ou similar a um nível de viscosidade no qual o produto diluído possa ser pulverizado e, além disso, o grânulo obtido não ser poroso e portanto ter pouca solubilidade em água. 15

Por outro lado, são conhecidos métodos para granulação, sem utilização desses granuladores mencionados acima, por exemplo, o método que inclui por um polímero flocculante em forma de pó fino em contato com vapor d'água para assim efetuar a granulação (cf. Documento de patente 20 12), o método que compreende dispersar um polímero solúvel em água em forma de pó fino em um solvente orgânico e então adicionar água para efetuar a granulação (cf. Documento de patente 13) e o método que inclui alimentar um lubrificante e água simultaneamente e continuamente a uma substância polimérica solúvel em água em forma de pó fino e moer os géis assim granulados (cf. Documento de patente 14). No caso da partícula de polímero contendo grupo carboxila, no entanto, é difícil aplicar estes métodos por causa de problemas como (1) o fato das partículas de polímero contendo grupo carboxila, quando postas em contato com água formada devido 30 o orvalho condensado do vapor d'água, incharem com essa água e o grânulo

lo finalmente obtido não ser poroso e, portanto, ter pouca solubilidade em água; além de no caso do método que compreende deixar um pó cair para pô-lo em contato com vapor d'água, ser difícil de deixar as partículas de polímero contendo grupo carboxila, que não possuem boas características de escoabilidade, caírem uniformemente levando possivelmente ao levantamento de grande quantidade de poeira ao caírem, (2) o fato de na ocasião da adição de água após a dispersão em um solvente orgânico, as formas em gel hidratadas resultantes formarem grumos não dissolvidos e (3) o fato do grânulo conter um lubrificante desnecessário dependendo da aplicação de uso e ser produzido via uma forma de gel, resultando num grânulo não poroso e, portanto, com pouca solubilidade em água.

- Documento de patente 1: Patente dos Estados Unidos Nº 2923629
- 15 Documento de patente 2: Patente dos Estados Unidos Nº 2958679
- Documento de patente 3: Publicação Japonesa Kokai Sho-58-84819
- Documento de patente 4: Patente dos Estados Unidos Nº 5342911
- 20 Documento de patente 5: Patente dos Estados Unidos Nº 5663253
- Documento de patente 6: Patente dos Estados Unidos Nº 4996274
- Documento de patente 7: Publicação Japonesa Kokoku Hei-5-25 39966
- Documento de patente 8: Publicação Japonesa Kokoku Sho-60-12361
- Documento de patente 9: Publicação Japonesa Kokai Sho-51-6190
- 30 Documento de patente 10: Patente dos Estados Unidos Nº 5 004598
- Documento de patente 11: International Publication WO

03/016382

Documento de patente 12: Publicação Japonesa Kokai Sho-52-2877

5 136262

Documento de patente 13: Publicação Japonesa Kokai Sho-52-136262
Documento de patente 14: Publicação Japonesa Kokai Hei-3-143605

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

PROBLEMAS A SEREM RESOLVIDOS PELA INVENÇÃO

10 É um objetivo da presente invenção, fornecer um método para produzir facilmente partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila que possuam alta densidade aparente e que inchem facilmente na água.

MEIOS PARA RESOLVER OS PROBLEMAS

15 A presente invenção foi completada com base na descoberta de que uma partícula granular de polímero contendo grupo carboxila pode ser obtida fazendo com que as partículas de polímero contendo grupo carboxila absorvam umidade até um nível específico de teor de umidade para fornecer um agregado, e subsequentemente secando e moendo este agregado. Assim, a presente invenção refere-se aos seguintes itens.

20 Item 1. Um método para produção de uma partícula granular de polímero contendo grupo carboxila, que compreende produzir uma partícula de polímero contendo grupo carboxila, preparar um agregado das partículas de polímero contendo grupo carboxila fazendo com que as partículas de polímero contendo grupo carboxila absorvam umidade até um teor de umidade
25 de 5 a 25% em peso, secar o agregado das partículas de polímero contendo grupo carboxila e então moer o agregado seco.

30 Item 2. O método para produção de uma partícula granular de polímero contendo grupo carboxila de acordo com o item 1, em que um ácido carboxílico α,β -insaturado e um composto contendo dois ou mais grupos etilenicamente insaturados são polimerizados em um solvente inerte na presença de um iniciador de polimerização por radical para fornecer uma partícula de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado na produção da

partícula de polímero contendo grupo carboxila.

Item 3. O método para produção de uma partícula granular de polímero contendo grupo carboxila de acordo com o item 1, em que um ácido carboxílico α,β -insaturado e um éster de alquila de ácido(met)acrílico contendo um grupo alquila de 10 a 30 átomos de carbono são polimerizados em um solvente inerte na presença de um iniciador de polimerização por radical para fornecer uma partícula de polímero contendo grupo carboxila modificada por alquila na produção da partícula de polímero contendo grupo carboxila.

Item 4. O método para produção de uma partícula granular de polímero contendo grupo carboxila de acordo com os itens 1, 2 ou 3, em que as partículas de polímero contendo grupo carboxila são mantidas em uma atmosfera tendo uma temperatura de 25 a 100°C e uma umidade relativa não inferior a 30% mas inferior a 100% na preparação do agregado de partículas de polímero contendo grupo carboxila.

Item 5. Uma partícula granular de polímero contendo grupo carboxila obtida pelo método para produção de acordo com os itens 1, 2, 3 ou 4, que possui as seguintes características:

- 1) diâmetro mediano de partícula de 300 a 800 μm ,
- 2) densidade aparente não inferior a 0,30 g/ml e
- 3) um tempo não superior a 30 minutos necessário para que todas as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila inchem ao serem colocadas em água parada a 25°C em uma proporção de 0,5% em peso com relação à água.

A seguir, a presente invenção é descrita em detalhe.

O método para produção de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila da presente invenção inclui produzir uma partícula de polímero contendo grupo carboxila.

Preferivelmente usado como a partícula de polímero contendo grupo carboxila é uma partícula de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado ou uma partícula de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila.

A partícula de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado a ser usada na prática da presente invenção pode ser produzida por polimerização de um ácido carboxílico α,β -insaturado e um composto contendo dois ou mais grupos etilicamente insaturados em um solvente inerte na presença de um iniciador de polimerização por radical.

O ácido carboxílico α,β -insaturado a ser usado na produção de partícula de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado mencionada acima não é particularmente restrito mas inclui, entre outros, um ácido carboxílico α,β -insaturado como ácido acrílico, ácido (met)acrílico, ácido cro-
tônico, ácido maleico, ácido itacônico, ácido fumárico; um éster de alquila de ácido carboxílico α,β -insaturado como acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de octila, acrilato de laurila, acrilato de miristila, acrilato de behenila, metacrilato de laurila, metacrilato de miristila, metacrilato de behenila. Estes podem ser usados sozinhos ou dois ou mais dos mesmos podem ser usados em combinação.

Na presente invenção, ácido acrílico e ácido metacrílico são coletivamente referidos como ácido (met)acrílico.

Na produção da partícula de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado acima mencionada, o ácido carboxílico α,β -insaturado é usado, de preferência, em uma quantidade de 6 a 25 partes em volume, mais preferivelmente 8 a 22 partes em volume, com particular preferência 13 a 20 partes em volume, com relação a 100 partes em volume do solvente inerte a ser especificamente descrito aqui posteriormente. Quando o montante usado de ácido carboxílico α,β -insaturado é inferior a 6 partes em volume, o líquido viscoso neutralizado preparado a partir das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila obtido pode ficar com transparência deficiente. Quando o montante usado de ácido carboxílico α,β -insaturado excede 25 partes em volume, as partículas de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado precipitarão com o progresso da reação, possivelmente tornando difícil realizar uma agitação uniforme e, além disso, o líquido viscoso neutralizado preparado a partir das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila obtido pode ter a lisura superficial preju-

dicada.

Na presente invenção, o termo "neutralizado" na frase "líquido viscoso neutralizado" significa que o líquido ou solução tem um pH de 6,5 a 7,5.

5 O composto acima mencionado contendo dois ou mais grupos etilenicamente insaturados não é particularmente restrito mas inclui, entre outros, ésteres de ácido acrílico dissubstituídas ou de polióis como etileno glicol, propileno glicol, polioxietileno glicol, polioxipropileno glicol, glicerol, poliglicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sacarose e sorbitol; éteres de
10 alila dissubstituídos ou mais dos polióis mencionados acima; dialil ftalato, trialil fosfato, alil metacrilato, tetraliloxietano, trialil cianurato, divinil adipato, vinil crotonato, 1,5-hexadieno e divinilbenzeno. Dentre eles, pentaeritritol alil éter e polialil sacarose são preferidos já que mesmo quando usados em pequena proporção podem fornecer um líquido viscoso neutralizado tendo alta
15 propriedade espessante e serem capazes de prover emulsões, suspensões e similares com alta estabilidade de suspensão.

O composto contendo dois ou mais grupos etilenicamente insaturados é usado preferivelmente em uma quantidade de 0,01 a 2 partes em peso, mais preferivelmente 0,3 a 1,5 parte em peso, com relação a 100 partes em peso do ácido carboxílico α,β -insaturado. Quando o montante usado
20 do composto contendo dois ou mais grupos etilenicamente insaturados é menor do que 0,01 parte em peso, o líquido viscoso neutralizado preparado a partir das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila obtido pode apresentar viscosidade reduzida. Quando o montante do composto
25 contendo dois ou mais grupos etilenicamente insaturados é superior a 2 partes em peso, um gel insolúvel pode ser prontamente formado no líquido viscoso neutralizado preparado a partir das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila obtido.

A partícula de polímero contendo grupo carboxila modificado por
30 alquila a ser usada na prática da presente invenção pode ser produzida por polimerização de um ácido carboxílico α,β -insaturado e um éster de alquila de ácido (met)acrílico contendo um grupo alquila de 10 a 30 átomos de car-

bono em um solvente inerte na presença de um iniciador de polimerização por radical.

O ácido carboxílico α,β -insaturado a ser usado na produção da partícula de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila acima mencionada não é particularmente restrita mas inclui, entre outros, ácido 5 acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido maleico, ácido itacônico e ácido fumárico. Eles podem ser usados sozinhos ou dois ou mais deles podem ser usados em combinação.

Na produção da partícula de polímero contendo grupo carboxila 10 modificado por alquila acima mencionada, o ácido carboxílico α,β -insaturado é usado preferivelmente em um montante de 6 a 25 partes em volume, mais preferivelmente 8 a 22 partes em volume, com particular preferência 13 a 20 partes em volume, com relação a 100 partes em volume do solvente inerte a ser especificamente descrito mais tarde aqui. Quando o montante usado do 15 ácido carboxílico α,β -insaturado é menor do que 6 partes em volume, o líquido viscoso neutralizado preparado a partir das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila obtido pode ficar com transparência deficiente. Quando o montante usado do ácido carboxílico α,β -insaturado é superior a 25 partes em volume, as partículas de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila se precipitarão com o progresso da reação, 20 possivelmente tornando difícil realizar uma agitação uniforme e, além disso, o líquido viscoso neutralizado preparado a partir das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila obtido pode ter a lisura superficial prejudicada.

25 O éster de alquila de ácido (met)acrílico contendo um grupo alquila de 10 a 30 átomos de carbono, que deve ser usado na prática da presente invenção, é um éster derivado de ácido (met)acrílico e de um álcool superior contendo um grupo alquila de 10 a 30 átomos de carbono e, como exemplo dos mesmos, podem ser mencionados um éster derivado de ácido 30 (met)acrílico e álcool estearílico, um éster derivado de ácido (met)acrílico e eicosanol, um éster derivado de ácido (met)acrílico e álcool beenílico e um éster derivado de ácido (met)acrílico e tetracosanol, entre outros. Dentre

eles, metacrilato de estearila, metacrilato de eicosanila, metacrilato de behenila e metacrilato de tetracosanila são preferivelmente usados já que o líquido viscoso neutralizado preparado a partir das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila obtido tem características de viscosidade e
5 textura superiores mesmo na presença de um eletrólito. Como o éster de alquila de ácido (met)ácido contendo um grupo alquila de 10 a 30 átomos de carbono, pode também ser usado um produto comercial como Blenmer VMA 70 produzido por NOF Corporation.

Na prática da presente invenção, é usado o éster de alquila de
10 ácido(met) acrílico contendo um grupo alquila de 10 a 30 átomos de carbono, de preferência em um montante de 0,5 a 20 partes em peso, mais preferivelmente de 1 a 10 partes em peso, com relação a 100 partes em peso do ácido carboxílico α,β -insaturado. Quando o éster de alquila de ácido (met)acrílico contendo um grupo alquila de 10 a 30 átomos de carbono é
15 usado em montante inferior a 0,5 parte em peso com relação a 100 partes em peso do ácido carboxílico α,β -insaturado, o líquido viscoso neutralizado preparado a partir das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila obtido pode apresentar deficiência em transparência na presença de um eletrólito e, quando é usado em excesso de 20 partes em peso, a partícula granular de polímero contendo grupo carboxila obtida pode ter solubili-
20 dade deficiente em água.

O iniciador de polimerização por radical acima mencionado não é particularmente restrito, mas inclui, entre outros, α,α' -azobisisobutironitrila, 2,2'-azobis-2,4-dimetil- valeronitrila, 2,2'-azobisisobutirato de dimetila, peróxido de benzoíla, peróxido de lauroíla, hidroperóxido de cumeno e hidrope-
25 róxido de t-butila.

O iniciador de polimerização por radical é usado preferivelmente em um montante de 0,01 a 0,45 parte em peso, mais preferivelmente 0,01 a 0,35 parte em peso, com relação a 100 partes em peso do ácido carboxílico
30 α,β -insaturado. Quando o iniciador de polimerização por radical é usado em montante inferior a 0,01 parte em peso, a velocidade de reação pode se tornar lenta e causar uma desvantagem econômica. Quando o iniciador de po-

limerização por radical é usado em uma quantidade que excede 0,45 parte em peso, o líquido viscoso neutralizado preparado a partir das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila obtido pode ter a lisura superficial prejudicada.

5 Na presente invenção, o "solvente inerte" refere-se a um solvente capaz de dissolver o ácido carboxílico α,β -insaturado, capaz de dissolver o composto contendo dois ou mais grupos etilicamente insaturados ou o éster de alquila de ácido (met)acrílico contendo um grupo alquila de 10 a 30 átomos de carbono mas incapaz de dissolver as partículas de polímero con-
10 tendo grupo carboxila obtidas.

Como esse solvente inerte, podem ser mencionados, por exemplo, normal pentano, normal hexano, normal heptano, normal octano, iso-
octano, ciclopentano, metilciclopentano, ciclo-hexano, metilciclo-hexano,
benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, dicloreto de etileno, acetato de etila,
15 acetato de isopropila, metil etil cetona e metil isobutil cetona. Eles podem ser usados sozinhos ou dois ou mais dos mesmos podem ser usados em combinação. Entre eles, dicloreto de etileno e normal hexano são preferidos do ponto de vista de estabilidade de qualidade e disponibilidade imediata.

A atmosfera na qual o ácido carboxílico α,β -insaturado e o com-
20 posto contendo dois ou mais grupos etilicamente insaturados são polimerizados ou o ácido carboxílico α,β -insaturado e o éster de alquila de ácido (met)acrílico contendo um grupo alquila de 10 a 30 átomos de carbono são polimerizados é preferivelmente uma atmosfera de gás inerte como atmosfera de gás nitrogênio ou gás argônio.

25 A temperatura de reação fica preferivelmente na faixa de 50 a 90°C, mais preferivelmente 55 a 75°C, do ponto de vista de que se deve inibir na solução em reação o aumento de sua viscosidade e que o líquido viscoso neutralizado preparado a partir das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila obtido deve ter a lisura de sua superfície melhora-
30 da.

O tempo de reação não pode ser especificado com certeza já que este depende da temperatura de reação, mas é de, em geral, 2 a 10

horas.

Após finalização da reação, a mistura de reação é aquecida à temperatura de 80 a 130°C para destilar o solvente inerte; com essa operação, a partícula de polímero contendo grupo carboxila pode ser obtida na forma de um pó branco fino. Quando a temperatura de aquecimento é inferior a 80°C, pode ser necessário um longo período de tempo para secagem e, quando esta é superior a 130°C, o líquido viscoso neutralizado preparado a partir das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila obtido pode apresentar lisura de superfície deteriorada.

Na prática da presente invenção, o preparo de um agregado das partículas de polímero contendo grupo carboxila acima mencionadas é realizado fazendo com que as partículas de polímero contendo grupo carboxila obtidas no processo acima mencionado absorvam umidade até um teor de umidade de 5 a 25% em peso.

O teor de umidade na ocasião de formação do agregado fazendo com que as partículas de polímero contendo grupo carboxila absorvam umidade é de 5 a 25% em peso, preferivelmente 5 a 18% em peso. Quando o teor de umidade é inferior a 5% em peso, o efeito da agregação das partículas de polímero contendo grupo carboxila é insignificante e nível suficiente de agregação pode não ser obtido. Inversamente, quando o teor de umidade das partículas de polímero contendo grupo carboxila é superior a 25% em peso, a agregação é excessivamente promovida e assim a moagem após secagem se torna difícil e, além disso, surgem desvantagens, por exemplo, a de que o tempo necessário para dissolução quando da dispersão em água se torna prolongado.

Na presente descrição, o "teor de umidade" refere-se à percentagem do peso subtraído, que é determinado pela secagem da partícula de polímero contendo grupo carboxila, para o peso da mesma antes da secagem. Mais especificamente, 2 g da partícula de polímero contendo grupo carboxila são secos por aquecimento a 105°C por 3 horas e a percentagem é calculada a partir do peso antes da secagem e daquele após a secagem, como se segue.

$$\text{Teor de umidade (\% em peso)} = (2 - X)/2 \times 100$$

(Na fórmula acima, X é o peso (g) após secagem por aquecimento.)

Na prática da invenção, o método para fazer com que as partículas de polímero contendo grupo carboxila absorvam umidade até o teor de umidade de 5 a 25% em peso não é particularmente restrito, mas inclui, por exemplo, o método que inclui pulverizar as partículas de polímero contendo grupo carboxila com gotas finas de água, o método compreendendo manter as partículas de polímero contendo grupo carboxila em uma atmosfera específica e similares. Em particular, o método consiste em manter as partículas de polímero contendo grupo carboxila em uma atmosfera a uma temperatura de 25 a 100°C, preferivelmente 30 a 90°C, e a umidade relativa não inferior a 30% mas inferior a 100%, preferivelmente não inferior a 40% mas inferior a 100% é preferivelmente usado. Quando a temperatura mantida é inferior a 25°C, o tempo necessário para fazer com que as partículas de polímero contendo grupo carboxila se agreguem pode ser prolongado. Não é preferível que a temperatura mantida passe de 100°C já que é nesse caso são necessárias grandes quantidades de energia. Quando a umidade relativa é inferior a 30%, o tempo necessário para fazer com que as partículas de polímero contendo grupo carboxila se agreguem pode ser prolongado. Não é preferível que a umidade relativa seja de 100% já que nesse caso água é formada em resultado de condensação em orvalho e as partículas de polímero contendo grupo carboxila incham nessa água, resultando em um grânulo finalmente obtido não poroso e, portanto, com solubilidade deficiente em água.

O tempo de retenção não pode ser especificado com certeza já que o estado de agregação varia dependendo do teor de umidade obtido na temperatura e umidade relativa empregadas e não é particularmente restrito desde que as partículas de polímero contendo grupo carboxila possam ser retidas por um período necessário para agregação suficiente das mesmas. Por exemplo, em condições como 30°C e umidade relativa de 75%, é preferível a manutenção de um período longo como de 2 a 4 horas para obtenção de alto teor de umidade como cerca de 15 a 20% em peso. Por outro lado,

em condições como 80°C e umidade relativa de 80%, um período curto de retenção como cerca de 1 a 5 minutos pode ser empregado já que agregados satisfatórios podem ser obtidos mesmo com baixo teor de umidade como cerca de 5 a 10% em peso.

5 O método para manter as partículas de polímero contendo grupo carboxila nessas condições específicas de temperatura e umidade como mencionado acima não é particularmente restrito, mas inclui, por exemplo, o método que consiste em deixar as partículas de polímero contendo grupo carboxila em repouso num termo-higrostató capaz de ser precisamente controlado com relação à temperatura e umidade do espaço, sendo o espaço que contém as partículas de polímero contendo grupo carboxila mantido em umidade uniforme sem condensação em orvalho devido à alteração de temperatura, no estado de uma camada tendo espessura tal que possa absorver umidade uniformemente. O termo "em repouso" como usado aqui indica que as partículas de polímero contendo grupo carboxila não estão em estado de escoamento. Assim, o caso em que as partículas de polímero contendo grupo carboxila são movidas no termo-higrostató por meio de um aparelho como um transportador sem escoamento das mesmas é também considerado como um caso de repouso.

20 Quando as partículas de polímero contendo grupo carboxila absorvem umidade até um teor de umidade de 5 a 25% em peso da maneira mencionada acima, as partículas são juntadas, com água como ligante, para formar agregados.

O método para produção de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila da presente invenção consiste em secar o agregado das partículas de polímero contendo grupo carboxila obtido e então moer o agregado seco.

Secando e moendo o agregado podem ser obtidas as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila da presente invenção.

30 O aparelho de secagem a ser usado na secagem acima não é particularmente restrito, mas pode ser, por exemplo, um secador com sopragem de ar ou um secador de cuba agitado. A temperatura de secagem é pre-

ferivelmente 80 a 130°C, mais preferivelmente 90 a 110°C. Quando a temperatura de secagem é inferior a 80°C, um tempo de secagem prolongado pode ser necessário. Quando a temperatura de secagem excede 130°C, a solubilidade da partícula granular de polímero contendo grupo carboxila na água pode ser prejudicada. O teor de umidade após secagem é preferivelmente inferior a 5% em peso do ponto de vista de que a fluidez após moagem deve ser assegurada e que as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila não devem formar grumos não dissolvidos durante um período longo de estocagem.

10 O aparelho de moagem a ser usado na moagem acima não é particularmente restrito, mas pode ser máquinas de moagem convencionalmente usadas como moinho de pinos, moinho martelo e moinho de jato.

Destas maneiras, a partícula granular de polímero contendo grupo carboxila da presente invenção pode ser obtida e, além disso, é também possível obter um diâmetro mediano desejado de partícula por remoção de partículas mais grosseiras por classificação usando uma peneira com um tamanho de malha desejado.

A partícula granular de polímero contendo grupo carboxila obtida pelo método para produção da presente invenção preferivelmente possui as seguintes características.

- 1) Um diâmetro mediano de partícula de 300 a 800 μm ,
- 2) Uma densidade aparente não inferior a 0,30 g/ml e
- 3) Um tempo de não mais que 30 minutos necessário para que todas as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila inchem quando postas em repouso em água a 25°C em uma proporção de 0,5% em peso com relação à água.

A partícula granular de polímero contendo grupo carboxila da presente invenção preferivelmente tem um diâmetro mediano de partícula de 300 a 800 μm , mais preferivelmente 400 a 600 μm . Quando o diâmetro mediano de partícula é menor que 300 μm , pode haver facilmente levantamento de poeira na ocasião de uso e, além disso, na ocasião da adição de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila à água a 25°C na pro-

porção de, por exemplo, 0,5% em peso com relação à água, grumos não dissolvidos podem ser prontamente formados e o tempo necessário para que todas as partículas poliméricas inchem pode algumas vezes exceder 30 minutos. Inversamente, quando o diâmetro mediano de partícula excede 800 μm , o manuseio das mesmas se torna fácil mas o tempo necessário para que todas as partículas poliméricas inchem na água pode ser longo e algumas vezes exceder 30 minutos.

Na presente invenção, o termo "diâmetro mediano de partícula" refere-se ao diâmetro de partícula correspondente ao tamanho de malha da peneira que coleta as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila, cujo peso é somado resultando no peso acumulado obtido por classificação das partículas com a série de peneiras, consecutivamente adicionando os pesos das partículas remanescentes em cada peneira até atingir 50% em peso do peso total das partículas. Mais especificamente, sete peneiras-padrão de acordo com JIS-Z-8801-1982 (850 μm , 500 μm , 355 μm , 300 μm , 250 μm , 180 μm e 106 μm em tamanho de malha) e uma panela receptora; as peneiras são empilhadas na ordem mencionada acima, do topo (tamanho maior de malha) até o fundo (tamanho menor de malha), 100 g de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila são colocadas na peneira com tamanho de malha maior, a peneiração é realizada sacudindo as peneiras usando um sacudidor de peneiras Ro-Tap por 10 minutos, as partículas remanescentes em cada peneira são então pesadas, e o tamanho médio (mean)[sic] de partícula é calculado como o diâmetro de partícula correspondente ao tamanho de malha da peneira que coleta as partículas, cujo peso é somado resultando em um peso acumulado obtido adicionando consecutivamente os pesos das partículas remanescentes até 50% em peso do peso total das partículas, como se segue:

$$\text{Diâmetro mediano de partícula } (\mu\text{m}) = (50 - A)/(C - A) \times (D - B) + B$$

Na fórmula acima, A é o valor acumulado (g) obtido adicionando consecutivamente os pesos das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila que ficam nas peneiras em ordem de tamanho de malha decrescente partindo da maior até que o peso acumulado chegue a um nível

inferior a 50% mas o mais próximo possível de 50% em peso, e C é o valor acumulado (g) obtido adicionando consecutivamente os pesos das partículas que permanecem nas peneiras em ordem de tamanho de malha decrescente partindo da maior até que o peso acumulado chegue a um nível superior a 50% em peso, mas o mais próximo possível de 50% em peso. D é o tamanho de malha (μm) da peneira com tamanho menor de malha envolvido no cálculo dos valores acumulados A acima mencionados, e B é o tamanho de malha (μm) com tamanho menor de malha envolvido no cálculo dos valores acumulados C acima mencionados.

10 As partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila da presente invenção preferivelmente possuem uma densidade aparente não inferior a 0,30 g/ml, mais preferivelmente de 0,30 a 0,60 g/ml, com particular preferência de 0,35 a 0,55 g/ml. Quando a densidade aparente é inferior a 0,30 g/ml, não se pode dizer que a densidade aparente é significativa-
15 mente maior em comparação com as partículas de polímero contendo grupo carboxila da técnica anterior e, portanto, problemas como aumento no custo de transporte e a necessidade de um grande número de locais de estocagem não podem ser resolvidos.

Na presente invenção, a "densidade aparente" refere-se à razão
20 do peso das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila para o volume das partículas de polímero tendo esse peso. Mais especificamente, é o valor obtido despejando 10 g de partículas de polímero em um cilindro de medição de 50 ml vazio de uma posição 5 cm acima desse cilindro em um período de 20 segundos, medindo o volume (ml) do espaço ocupado pelas partículas de polímero e dividindo o peso de 10 g de partículas
25 de polímero pelo volume (ml) do espaço ocupado pelas partículas poliméricas.

A partícula granular de polímero contendo grupo carboxila da presente invenção preferivelmente se comporta como se segue. Quando as
30 partículas de polímero são colocadas em repouso na água a 25°C em uma proporção de 0,5% em peso com relação à água e o estado subsequente de inchamento das partículas poliméricas é visualmente observado, o tempo

requerido para todas as partículas poliméricas incharem é preferivelmente não superior a 30 minutos, mais preferivelmente 30 minutos a 1 minuto. Não é preferível que o tempo necessário para que todas as partículas poliméricas inchem passe de 30 minutos, já que não se pode dizer que a propriedade de
5 inchamento é significativamente melhor em comparação com as partículas poliméricas da técnica anterior contendo grupo carboxila.

EFEITOS DA INVENÇÃO

O método para produção da presente invenção torna possível obter partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila que dificilmente formam grumos não dissolvidos, possuem uma excelente solubilidade em água, dificilmente causam poeira e são assim superiores em manuseabilidade em comparação com partículas de polímero contendo grupo carboxila em forma de pó fino. Dissolvendo as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila obtidas pelo método para produção da presente invenção em água e então neutralizando a solução com um álcali como hidróxido de sódio e trietanolamina, é possível obter um líquido viscoso neutralizado excelente em lisura de superfície, propriedade de espessamento e transparência em um curto período de tempo.
10
15

MELHORES MODOS DE REALIZAÇÃO DA INVENÇÃO

Os seguintes exemplos e exemplos comparativos ilustram a presente invenção mais especificamente. Estes exemplos não são, entretanto, de jeito nenhum limitativos do escopo da presente invenção.
20

Exemplo 1

Um frasco de quatro gargalos com 500 ml equipado com um agitador, termômetro, tubo de entrada de nitrogênio e condensador foi carregado com 45 g (42,9 ml) de ácido acrílico, 0,24 g de pentaeritritol alil éter, 0,153 g de α,α' -azobisisobutironitrila e 150 g (223,9 ml) de normal hexano, seguido por agitação uniforme para mistura. Depois disso, para remoção do oxigênio presente no espaço superior do vaso de reação, matérias-primas e solvente, gás nitrogênio foi soprado na solução. Enquanto a temperatura era mantida a 60 a 65°C, a reação foi deixada prosseguir em uma atmosfera de nitrogênio por 4 horas.
25
30

Após finalização da reação, a suspensão formada foi aquecida a 90°C para destilar o normal hexano, e o resíduo foi adicionalmente seco a 110°C sob pressão reduzida (10 mm Hg) por 8 horas, sendo obtidos 41 g de partículas de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado como um pó branco fino.

As partículas de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado obtidas foram espalhadas fina e uniformemente em um prato de aço inoxidável com um diâmetro de 35 cm, e o conjunto deixado em repouso em um termo-higrostatato (modelo: LH30-11M, fabricado por Nagano Science Co., Ltd.) ajustado a uma temperatura de 30°C e uma umidade relativa de 75% por 3 horas, sendo obtido um teor de umidade de 16% em peso. O produto resultante foi seco a 80°C por 2 horas e então moído usando um aparelho de moagem tipo moinho de pinos (nome comercial: Fine Impact Mill, fabricado por Hosokawa Micron Corporation), e as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado assim obtidas foram classificadas usando uma peneira com um tamanho de malha de 1000 µm, sendo que 38 g de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado ajustadas ao tamanho de partícula foram obtidos.

Foram medidos o diâmetro mediano de partícula, densidade aparente e tempo de inchamento das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado assim obtidas. O tempo de inchamento foi avaliado pelo método mencionado abaixo. Os resultados assim obtidos são mostrados na Tabela 1.

Método de avaliação

150 g de água são colocados em um béquer de 200 ml e a temperatura da água é ajustada a 25°C. Enquanto este se encontra em um estado de repouso, 0,75 g de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado são alimentados à água, e o tempo necessário para que todas as partículas poliméricas inchem até o seu núcleo é medido. O julgamento acerca do tempo de chegada das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado ao estado de inchamento em água é feito observando visualmente se as partículas poliméricas

que são brancas quando secas se tornam ou não brancas e semi-transparentes em resultado do inchamento em água.

Exemplo 2

41 g de partículas de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado obtidas da mesma maneira do Exemplo 1 foram espalhadas fina e uniformemente em um prato de aço inoxidável com um diâmetro de 35 cm, e o conjunto deixado em repouso em um termo-higrostato (modelo: LH30-11M, fabricado por Nagano Science Co., Ltd.) ajustado a uma temperatura de 50°C e uma umidade relativa de 80% por 15 minutos, sendo obtido um teor de umidade de 15% em peso. O produto resultante foi seco a 80°C por 2 horas e então moído usando um aparelho de moagem tipo moinho de pinos (nome comercial: Fine Impact Mill, fabricado por Hosokawa Micron Corporation), e as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado assim obtidas foram classificadas usando uma peneira com um tamanho de malha de 1000 µm, sendo que 38 g de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado ajustadas ao tamanho de partícula foram obtidos.

Foram medidos o diâmetro mediano de partícula, densidade aparente e tempo de inchamento das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado assim obtidas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1.

Exemplo 3

41 g de partículas de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado obtidas da mesma maneira do Exemplo 1 foram espalhados fina e uniformemente em um prato de aço inoxidável com um diâmetro de 35 cm, e o conjunto deixado em repouso em um termo-higrostato (modelo: LH30-11M, fabricado por Nagano Science Co., Ltd.) ajustado a uma temperatura de 80°C e uma umidade relativa de 80% por 1 minuto, sendo obtido um teor de umidade de 7% em peso. O produto resultante foi seco a 80°C por 2 horas e então moído usando um aparelho de moagem tipo moinho de pinos (nome comercial: Fine Impact Mill, fabricado por Hosokawa Micron Corporation), e as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticu-

lado assim obtidas foram classificadas usando uma peneira com um tamanho de malha de 1000 μm , sendo que 38 g de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado ajustadas ao tamanho de partícula foram obtidos.

- 5 Foram medidos o diâmetro mediano de partícula, densidade aparente e tempo de inchamento das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado assim obtidas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1.

Exemplo Comparativo 1

- 10 41 g de partículas de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado obtidas da mesma maneira do Exemplo 1 foram espalhados fina e uniformemente em um prato de aço inoxidável com um diâmetro de 35 cm, e o conjunto deixado em repouso em um termo-higrostató (modelo: LH30-11M, fabricado por Nagano Science Co., Ltd.) ajustado a uma temperatura de
- 15 30°C e uma umidade relativa de 20% por 360 minutos, sendo obtido um teor de umidade de 3% em peso. O produto resultante foi seco a 80°C por 2 horas e então moído usando um aparelho de moagem tipo moinho de pinos (nome comercial: Fine Impact Mill, fabricado por Hosokawa Micron Corporation), e as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do
- 20 tipo reticulado assim obtidas foram classificadas usando uma peneira com um tamanho de malha de 1000 μm , sendo que 40 g de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado ajustadas ao tamanho de partícula foram obtidos.

- 25 Foram medidos o diâmetro mediano de partícula, densidade aparente e tempo de inchamento das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado assim obtidas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1.

Exemplo Comparativo 2

- 30 41 g de partículas de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado obtidas da mesma maneira do Exemplo 1 foram espalhados fina e uniformemente em um prato de aço inoxidável com um diâmetro de 35 cm, e o conjunto deixado em repouso em um termo-higrostató (modelo: LH30-11M,

fabricado por Nagano Science Co., Ltd.) ajustado a uma temperatura de 30°C e uma umidade relativa de 75% por 10 minutos, sendo obtido um teor de umidade de 4% em peso. O produto resultante foi seco a 80°C por 2 horas e então moído usando um aparelho de moagem tipo moinho de pinos (nome comercial: Fine Impact Mill, fabricado por Hosokawa Micron Corporation), e as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado assim obtidas foram classificadas usando uma peneira com um tamanho de malha de 1000 µm, sendo que 40 g de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado ajustadas ao tamanho de partícula foram obtidos.

Foram medidos o diâmetro mediano de partícula, densidade aparente e tempo de inchamento das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado assim obtidas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1.

15 Exemplo Comparativo 3

41 g de partículas de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado obtidas da mesma maneira do Exemplo 1 foram espalhados fina e uniformemente em um prato de aço inoxidável com um diâmetro de 35 cm, e o conjunto deixado em repouso em um termo-higrostatto (modelo: LH30-11M, fabricado por Nagano Science Co., Ltd.) ajustado a uma temperatura de 30°C e uma umidade relativa de 90% por 180 minutos, sendo obtido um teor de umidade de 29% em peso. O produto resultante foi seco a 80°C por 2 horas e então moído usando um aparelho de moagem tipo moinho de pinos (nome comercial: Fine Impact Mill, fabricado por Hosokawa Micron Corporation), e as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado assim obtidas foram classificadas usando uma peneira com um tamanho de malha de 1000 µm, sendo que 35 g de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado ajustadas ao tamanho de partícula foram obtidos.

30 Foram medidos o diâmetro mediano de partícula, densidade aparente e tempo de inchamento das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado assim obtidas. Os resultados obtidos

são mostrados na Tabela 1.

Exemplo Comparativo 4

15 kg de partículas de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado obtidas da mesma maneira que no Exemplo 1 foram granulados pelo processo de granulação com moldagem por compressão. O aparelho de moldagem por compressão usado foi Pharma Impactor (modelo: CS-25, fabricado por Hosokawa Micron Corporation). As partículas foram moldadas por compressão entre dois rolos (diâmetro do rolo: 230 mm, distância entre rolos: 1,2 mm, número de rotações do rolo: 5 rpm, pressão da moldagem por compressão: 0,15 T/cm²). A moagem subsequente (nome comercial: Fine Impact Mill, fabricada por Hosokawa Micron Corporation) e classificação forneceram 13,6 kg de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado moldadas por compressão.

Foram medidos o diâmetro mediano de partícula, densidade aparente e tempo de inchamento das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado moldadas por compressão assim obtidas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2.

Exemplo de Referência 1

Foram medidos o diâmetro mediano de partícula, densidade aparente e tempo de inchamento das partículas de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado em forma de pó fino branco obtidas como no Exemplo 1. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. Comp. 1	Ex. Comp. 2	Ex. Comp. 3	Ex. de Ref. 1
Temperatura	30°C	50°C	80°C	30°C	30°C	30°C	-
Umidade	75% de RH	80% de RH	80% de RH	20% de RH	75% de RH	90% de RH	-
Tempo de permanência no termostato	180 min	15 min	1 min	360 min	10 min	180 min	-
Teor de umidade após permanência	16 % em peso	15 % em peso	7 % em peso	3 % em peso	4 % em peso	29 % em peso	-
Diâmetro mediano de partícula	520 µm	530 µm	550 µm	<106 µm	<106 µm	590 µm	5-10 µm
Densidade aparente	0,50 g/ml	0,51 g/ml	0,51 g/ml	0,15 g/ml	0,15 g/ml	0,55 g/ml	0,120 g/ml
Tempo de inchamento	15 min	14 min	16 min	≥120 min	≥ 120 min	90 min	≥ 120 min

Tabela 2

	Exemplo 1	Exemplo Comparativo 4
Método para granulação	Método da presente invenção	Moldagem por compressão
Diâmetro mediano de partícula	520 µm	550 µm
Densidade aparente	0,50 g/ml	0,41 g/ml
Tempo de inchamento	15 min	≥ 120 min

Os resultados mostrados na Tabela 1 e Tabela 2 indicam que as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado obtidas pelo método para produção da presente invenção possuem uma alta densidade aparente e incham na água em um curto período de tempo.

5 Exemplo 4

Um frasco de quatro gargalos com 500 ml equipado com um agitador, termômetro, tubo de entrada de nitrogênio e condensador foi carregado com 45 g (42,9 ml) de ácido acrílico, 0,68 g de Blenmer VMA70 (produzido por NOF Corporation; uma mistura de 10 a 20 partes em peso de metacrilato de estearila, 10 a 20 partes em peso de metacrilato de eicosanila, 59 a 80 partes em peso de metacrilato de behenila e no máximo 1 parte em peso de metacrilato de tetracosanila) como o éster de alquila de ácido (met)acrílico contendo um grupo alquila de 10 a 30 átomos de carbono, 0,153 g de α,α' -azobisisobutironitrila e 150 g (223,9 ml) de normal hexano, seguido por agitação uniforme para mistura. Depois disso, para remoção do oxigênio presente no espaço superior do vaso de reação, matérias-primas e solvente, gás nitrogênio foi soprado na solução. Enquanto a temperatura era mantida a 60 a 65°C, a reação foi deixada prosseguir em uma atmosfera de nitrogênio por 4 horas.

20 Após finalização da reação, a suspensão formada foi aquecida a 90°C para destilar o normal hexano, e o resíduo foi adicionalmente seco a 110°C sob pressão reduzida (10 mm Hg) por 8 horas, sendo obtidos 41 g de partículas de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado como um pó branco fino.

25 Após finalização da reação, a suspensão formada foi aquecida a 90°C para retirada por destilação do normal-hexano, e o resíduo foi adicionalmente seco a 110°C sob pressão reduzida (10 mm Hg) por 8 horas, sendo que 42 g de partículas de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila foram obtidos como um pó fino branco.

30 As partículas de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila obtidas foram espalhadas fina e uniformemente em um prato de aço inoxidável com um diâmetro de 35 cm, e o conjunto deixado em repouso

em um termo-higrostató (modelo: LH30-11M, fabricado por Nagano Science Co., Ltd.) ajustado a uma temperatura de 30°C e uma umidade relativa de 75% por 3 horas, sendo obtido um teor de umidade de 16% em peso. O produto resultante foi seco a 80°C por 2 horas e então moído usando um aparelho de moagem tipo moinho de pinos (nome comercial: Fine Impact Mill, fabricado por Hosokawa Micron Corporation), e as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila assim obtidas foram classificadas usando uma peneira com um tamanho de malha de 1000 µm para remover partículas mais grosseiras, sendo que 39 g de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila ajustadas ao tamanho de partícula foram obtidos.

Foram medidos o diâmetro mediano de partícula, densidade aparente e tempo de inchamento das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila assim obtidas. O tempo de inchamento foi avaliado pelo método mencionado abaixo. Os resultados assim obtidos são mostrados na Tabela 3.

Método de avaliação

150 g de água são colocados em um béquer de 200 ml e a temperatura da água é ajustada a 25°C. Enquanto este se encontra em um estado de repouso, 0,75 g de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila são alimentados à água, e o tempo necessário para que todas as partículas poliméricas inchem até o seu núcleo é medido. O julgamento acerca do tempo de chegada das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila ao estado de inchamento em água é feito observando visualmente se as partículas poliméricas que são brancas quando secas se tornam ou não brancas e semi-transparentes em resultado do inchamento em água.

Exemplo 5

41 g de partículas de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila na forma de um pó branco fino obtidas da mesma maneira do Exemplo 4 foram espalhados fina e uniformemente em um prato de aço inoxidável com um diâmetro de 35 cm, e o conjunto deixado em repouso em

um termo-higrostatato (modelo: LH30-11M, fabricado por Nagano Science Co., Ltd.) ajustado a uma temperatura de 50°C e uma umidade relativa de 80% por 15 minutos, sendo obtido um teor de umidade de 14% em peso. O produto resultante foi seco a 80°C por 2 horas e então moído usando um aparelho de moagem tipo moinho de pinos (nome comercial: Fine Impact Mill, fabricado por Hosokawa Micron Corporation), e as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila assim obtidas foram classificadas usando uma peneira com um tamanho de malha de 1000 µm, para remover partículas mais grosseiras, sendo que 39 g de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila ajustadas ao tamanho de partícula foram obtidos.

Foram medidos o diâmetro mediano de partícula, densidade aparente e tempo de inchamento das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila assim obtidas. Os resultados assim obtidos são mostrados na Tabela 3.

Exemplo 6

41 g de partículas de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila na forma de um pó branco fino obtidas da mesma maneira do Exemplo 4 foram espalhadas fina e uniformemente em um prato de aço inoxidável com um diâmetro de 35 cm, e o conjunto deixado em repouso em um termo-higrostatato (modelo: LH30-11M, fabricado por Nagano Science Co., Ltd.) ajustado a uma temperatura de 80°C e uma umidade relativa de 80% por 1 minuto, sendo obtido um teor de umidade de 8% em peso. O produto resultante foi seco a 80°C por 2 horas e então moído usando um aparelho de moagem tipo moinho de pinos (nome comercial: Fine Impact Mill, fabricado por Hosokawa Micron Corporation), e as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila assim obtidas foram classificadas usando uma peneira com um tamanho de malha de 1000 µm, para remover partículas mais grosseiras, sendo que 39 g de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila ajustadas ao tamanho de partícula foram obtidos.

Foram medidos o diâmetro mediano de partícula, densidade a-

parente e tempo de inchamento das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila assim obtidas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3.

Exemplo Comparativo 5

5 41 g de partículas de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila na forma de um pó branco fino obtidas da mesma maneira do Exemplo 4 foram espalhadas fina e uniformemente em um prato de aço inoxidável com um diâmetro de 35 cm, e o conjunto deixado em repouso em um termo-higrostatato (modelo: LH30-11M, fabricado por Nagano Science Co.,
10 Ltd.) ajustado a uma temperatura de 30°C e uma umidade relativa de 20% por 360 minutos, sendo obtido um teor de umidade de 3% em peso. O produto resultante foi seco a 80°C por 2 horas e então moído usando um aparelho de moagem tipo moinho de pinos (nome comercial: Fine Impact Mill, fabricado por Hosokawa Micron Corporation), e as partículas granulares de
15 polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila assim obtidas foram classificadas usando uma peneira com um tamanho de malha de 1000 µm, para remover partículas mais grosseiras, sendo que 40 g de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila ajustadas ao tamanho de partícula foram obtidos.

20 Foram medidos o diâmetro mediano de partícula, densidade aparente e tempo de inchamento das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila assim obtidas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3.

Exemplo Comparativo 6

25 41 g de partículas de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila na forma de um pó branco fino obtidas da mesma maneira do Exemplo 4 foram espalhadas fina e uniformemente em um prato de aço inoxidável com um diâmetro de 35 cm, e o conjunto deixado em repouso em um termo-higrostatato (modelo: LH30-11M, fabricado por Nagano Science Co.,
30 Ltd.) ajustado a uma temperatura de 30°C e uma umidade relativa de 75% por 10 minutos, sendo obtido um teor de umidade de 4% em peso. O produto resultante foi seco a 80°C por 2 horas e então moído usando um aparelho

de moagem tipo moinho de pinos (nome comercial: Fine Impact Mill, fabrica-
do por Hosokawa Micron Corporation), e as partículas granulares de políme-
ro contendo grupo carboxila modificado por alquila assim obtidas foram clas-
sificadas usando uma peneira com um tamanho de malha de 1000 μm para
5 remover partículas mais grosseiras, sendo que 40 g de partículas granulares
de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila ajustadas ao
tamanho de partícula foram obtidos.

Foram medidos o diâmetro mediano de partícula, densidade a-
parente e tempo de inchamento das partículas granulares de polímero con-
10 tendo grupo carboxila modificado por alquila assim obtidas. Os resultados
obtidos são mostrados na Tabela 3.

Exemplo comparativo 7

41 g de partículas de polímero contendo grupo carboxila modifi-
cado por alquila na forma de um pó branco fino obtidas da mesma maneira
15 do Exemplo 4 foram espalhadas fina e uniformemente em um prato de aço
inoxidável com um diâmetro de 35 cm, e o conjunto deixado em repouso em
um termo-higrostató (modelo: LH30-11M, fabricado por Nagano Science Co.,
Ltd.) ajustado a uma temperatura de 30°C e uma umidade relativa de 90%
por 180 minutos, sendo obtido um teor de umidade de 28% em peso. O pro-
20 duto resultante foi seco a 80°C por 2 horas e então moído usando um apare-
lho de moagem tipo moinho de pinos (nome comercial: Fine Impact Mill, fa-
bricado por Hosokawa Micron Corporation), e as partículas granulares de
polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila assim obtidas fo-
ram classificadas usando uma peneira com um tamanho de malha de 1000
25 μm para remover partículas mais grosseiras, sendo que 36 g de partículas
granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila ajus-
tadas ao tamanho de partícula foram obtidos.

Foram medidos o diâmetro mediano de partícula, densidade a-
parente e tempo de inchamento das partículas granulares de polímero con-
30 tendo grupo carboxila modificado por alquila assim obtidas. Os resultados
obtidos são mostrados na Tabela 3.

Exemplo comparativo 8

15 kg de partículas de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila na forma de um pó fino branco obtidas da mesma maneira que no Exemplo 4 foram granulados pelo processo de granulação com moldagem por compressão. O aparelho de moldagem por compressão usado foi
5 Pharma Impactor (modelo: CS-25, fabricado por Hosokawa Micron Corporation). As partículas foram moldadas por compressão entre dois rolos (diâmetro do rolo: 230 mm, distância entre rolos: 1,2 mm, número de rotações do rolo: 5 rpm, pressão da moldagem por compressão: 0,15 T/cm²). A moagem subsequente (aparelho usado: Fine Impact Mill, fabricado por Hosokawa Mi-
10 cron Corporation) e classificação forneceram 13,3 kg de partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila moldadas por compressão.

Foram medidos o diâmetro mediano de partícula, densidade aparente e tempo de inchamento das partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila moldadas por compressão assim obtidas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.

Exemplo de Referência 2

Foram medidos a densidade aparente e tempo de inchamento das partículas de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila na forma de um pó branco e fino obtidas da mesma forma que no Exemplo 4
20 e o diâmetro médio de partícula foi medido usando um aparelho de medição de distribuição de tamanho de partícula do tipo difração a laser (modelo: SALD-2000J, fabricado por Shimadzu Corporation, meio de dispersão: normal hexano). Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3

	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. Comp. 5	Ex. Comp. 6	Ex. Comp. 7	Ex. de Ref. 2
Temperatura	30°C	50°C	80°C	30°C	30°C	30°C	-
Umidade	75% de RH	80% de RH	80% de RH	20% de RH	75% de RH	90% de RH	-
Tempo de permanência no termostato	180 min	15 min	1 min	360 min	10 min	180 min	-
Teor de umidade após permanência	16 % em peso	14 % em peso	8 % em peso	3 % em peso	4 % em peso	28 % em peso	-
Diâmetro mediano de partícula	510 µm	550 µm	560 µm	<106 µm	<106 µm	610 µm	10 µm
Densidade aparente	0,52 g/ml	0,52 g/ml	0,53 g/ml	0,15 g/ml	0,16 g/ml	0,56 g/ml	0,12 g/ml
Tempo de inchamento	20 min	16 min	17 min	≥120 min	≥ 120 min	105 min	≥ 120 min

Tabela 4

	Exemplo 1	Exemplo Comparativo 4
Método de granulação	Método da presente invenção	Moldagem por compressão
Diâmetro mediano de partícula	510 µm	560 µm
Densidade aparente	0,52 g/ml	0,39 g/ml
Tempo de inchamento	20 min	≥ 120 min

Os resultados apresentados na Tabela 3 e Tabela 4 indicam que as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila modificado por alquila obtidas pelo método para produção da presente invenção possuem uma alta densidade aparente e incham na água em um curto período de tempo.

APLICABILIDADE INDUSTRIAL

O método para produção da presente invenção torna possível obter partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila que dificilmente formam grumos não dissolvidos, possuem excelente propriedade de inchamento em água, dificilmente causam poeira e são assim superiores em manuseabilidade em comparação com partículas de polímero contendo grupo carboxila em forma de pó fino. Inchando as partículas granulares de polímero contendo grupo carboxila obtidas pelo método para produção da presente invenção em água e então neutralizando a solução com um álcali como hidróxido de sódio e trietanolamina, é possível obter um líquido viscoso neutralizado com excelente lisura superficial, propriedade de espessamento e transparência em um curto período de tempo.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produção de uma partícula granular de polímero contendo grupo carboxila, caracterizado pelo fato de que compreende produzir uma partícula de polímero contendo grupo carboxila, preparar um
5 agregado das partículas de polímero contendo grupo carboxila fazendo com que as partículas de polímero contendo grupo carboxila absorvam umidade até um teor de umidade de 5 a 25% em peso e secar o agregado das partículas de polímero contendo grupo carboxila e então moer o agregado seco,
em que um ácido carboxílico α,β -insaturado e um composto con-
10 tendo dois ou mais grupos etilicamente insaturados são polimerizados em um solvente inerte na presença de um iniciador de polimerização por radical para fornecer uma partícula de polímero contendo grupo carboxila do tipo reticulado na produção da partícula de polímero contendo grupo carboxila, e
as partículas de polímero contendo grupo carboxila são manti-
15 das em uma atmosfera tendo uma temperatura de 25 a 100°C e uma umidade relativa não inferior a 30% mas inferior a 100% no preparo do agregado de partículas de polímero contendo grupo carboxila.

2. Método para produção de uma partícula granular de polímero contendo grupo carboxila, caracterizado pelo fato de que compreende pro-
20 duzir uma partícula de polímero contendo grupo carboxila, preparar um agregado das partículas de polímero contendo grupo carboxila fazendo com que as partículas de polímero contendo grupo carboxila absorvam umidade até um teor de umidade de 5 a 25% em peso e secar o agregado das partículas de polímero contendo grupo carboxila e então moer o agregado seco,
25 em que um ácido carboxílico α,β -insaturado e um éster alquila de ácido(met)acrílico contendo um grupo alquila de 10 a 30 átomos de carbono são polimerizados em um solvente inerte na presença de um iniciador de polimerização por radical para fornecer uma partícula de polímero con-
tendo grupo carboxila modificado por alquila na produção da partícula de
30 polímero contendo grupo carboxila, e
as partículas de polímero contendo grupo carboxila são manti-
das em uma atmosfera tendo uma temperatura de 25 a 100°C e uma umida

de relativa não inferior a 30% mas inferior a 100% no preparo do agregado das partículas de polímero contendo grupo carboxila.