



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

(11) PI 0819946-9 B1



(22) Data do Depósito: 23/12/2008

(45) Data de Concessão: 08/10/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE MATÉRIA E MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO TENSOATIVA

(51) Int.Cl.: C08G 65/26; C07C 43/11; C07C 41/03.

(52) CPC: C08G 65/26; C07C 43/11; C07C 41/03; C08G 65/2609.

(30) Prioridade Unionista: 11/01/2008 US 61/020,416.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC..

(72) Inventor(es): PIERRE T. VARINEAU; WANGLIN YU; KARA S. WEBER; CYNTHIA L. RAND.

(86) Pedido PCT: PCT US2008088188 de 23/12/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/088778 de 16/07/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 01/07/2010

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE MATÉRIA E MÉTODO COMPOSIÇÃO TENSOATIVA PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO TENSOATIVA. São divulgadas composições da fórmula onde R1 e R2, cada qual, é independentemente hidrogênio ou um grupo alquila linear ou ramificado contendo de (1) a cerca de (18) átomos de carbono, com a ressalva de que R1 e R2 então conjunto contenham de cerca de (8) a cerca de (18) átomos de carbono, e com a ressalva adicional de que menos que cerca de 10 moles por cento de R1 ou R2 sejam hidrogênio; R3 é hidrogênio ou um radical alquila contendo de (1) a cerca de (6) átomos de carbono; R4 e R5, cada qual, é independentemente hidrogênio ou um radical alquila contendo de (2) a cerca de (6) átomos de carbono, com a ressalva de que R4 e R5 em conjunto contenham de (2) a cerca de (6) átomos de carbono; m é um valor médio variando de (0) a cerca de (10), e n é um valor médio variando de cerca de (3) a cerca de (40), com a ressalva de que o grupo contendo m e o grupo contendo n possam ser 20 intercambiados um pelo outro quanto à posição; e z é um valor médio variando de cerca de (0,5) a cerca de (5). Essas composições (...).

"COMPOSIÇÃO DE MATÉRIA E MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO TENSOATIVA"

Campo da invenção

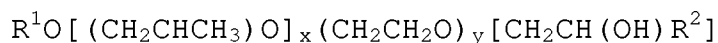
[0001] Esta invenção refere-se ao campo dos tensoativos. Mais particularmente, esta se refere a composições e métodos para preparar novos alcoxilatos capeados com óxido de alquilenos.

Antecedentes da invenção

[0002] Tensoativos são usados nas indústrias químicas de manufatura para uma variedade de fins. Estes incluem, por exemplo, conferir ou intensificar a molhabilidade e a detergência a produtos incluindo agentes umectantes, emulsificantes, adjuvantes de enxague, agentes anti-espumantes/de baixa espumação, agentes de limpeza de metais, tintas, revestimentos, aspersões agrícolas e agentes de crescimento de plantações, agentes estabilizantes para látexes, tintas e produtos de papel, e assemelhados. Um grupo de tensoativos frequentemente empregados são os tensoativos não iônicos e, em particular, tensoativos não iônicos capeados com óxido de alquilenos. Esses tensoativos não iônicos capeados tendem a gerar menos espuma que tensoativos não iônicos não capeados, tornando muitos deles úteis em aplicações onde uma baixa espumação seja crítica, tal como em processos de lavagem mecânica, e em produtos de pintura e revestimento.

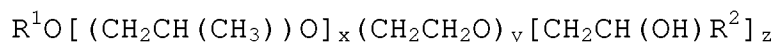
[0003] Infelizmente, alguns tensoativos não iônicos capeados com óxido de alquilenos exibem biodegradabilidade pobre ou de outro modo inaceitável. Exemplos de abordagens a este problema incluem aquela divulgada na patente U.S. nº 5.576.281 de Bunch et al., que descreve uma composição de

álcool poli(oxialquilado) capeado com epóxi representado pela fórmula:



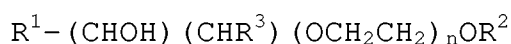
onde R^1 é um radical hidrocarboneto alifático, linear tendo de cerca de 4 a cerca de 18 átomos de carbono incluindo misturas destes; R^2 é um radical hidrocarboneto alifático, linear tendo de cerca de 2 a cerca de 26 átomos de carbono incluindo misturas destes; x é um número inteiro de 1 a cerca de 3; e y é um número inteiro tendo um valor de 5 a cerca de 30. Esta composição é usada em uma composição para lavadoras de louça automáticas ou uma composição de limpeza.

[0004] Um outro exemplo de álcool poli(oxialquilado) capeado com epóxi é descrito na patente U.S. nº 5.766.371, também de Bunch et al., onde a fórmula é mostrada como:



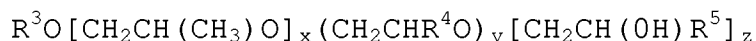
onde R^1 , R^2 , x e y são conforme definidos no parágrafo anterior; e z é um número inteiro tendo um valor de 1 a cerca de 3. Novamente, este álcool poli(oxialquilado) capeado com epóxi é mostrado como sendo particularmente útil em uma composição para lavadoras de louças automáticas.

[0005] Ainda um outro exemplo de um álcool poli(oxialquilado) capeado com epóxi é descrito na patente U.S. nº 4.898.621 de Pruehs et al., onde a fórmula é mostrada como:



onde R^1 é hidrogênio ou um radical alquila C_1-C_{16} linear; R^2 é um radical alquila C_4-C_8 linear ou ramificado; R^3 é hidrogênio ou um radical alquila C_1-C_{16} ; e n é um número entre 7 a 30, com a ressalva de que o número total de átomos de carbono em R^1 e R^3 é de 6 a 16.

[0006] Um outro exemplo de um poli(alcoxilato) capeado com óxido de alquilenos é descrito em WO9612001 de Groom et al., onde a fórmula é mostrada como:



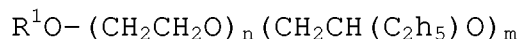
onde R^3 é um radical hidrocarboneto alifático, linear tendo uma média de cerca de 4 a cerca de 18 átomos de carbono, incluindo misturas destes; R^4 é hidrogênio ou um alquila inferior tendo entre 1 e 6 átomos de carbono; e R^5 é um radical hidrocarboneto alifático, linear tendo uma média de cerca de 2 a 14 átomos de carbono, incluindo misturas destes; x é zero ou um número inteiro tendo um valor de 1 a cerca de 5; y é um número inteiro tendo um valor de 1 a cerca de 30; e z é um número inteiro tendo um valor de 1 a cerca de 3.

[0007] Ainda um outro exemplo de um poli(alcoxilato) capeado com óxido de alquilenos é descrito na patente U.S. n° 4.340.766 de Klahr et al., onde a fórmula é mostrada como:



onde R^1-O é um alanol com 8 a 20 átomos de carbono; n tem qualquer valor de 4 a 14; e m é um número real com valores variando de 1,6 a 2,4.

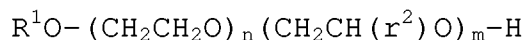
[0008] Ainda um outro exemplo de um poli(alcoxilato) capeado com óxido de alquilenos é descrito na patente U.S. n° 3.539.519 de Weimer onde a fórmula é mostrada como:



onde R^1-O é um alanol com 8 a 18 átomos de carbono; n tem qualquer valor de 3,5 a 10; e m é um número real com valores variando de 0,5 a 1,5.

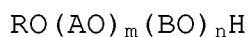
[0009] Um outro exemplo de poli(alcoxilato) capeado com óxido de alquilenos é descrito na patente U.S. n° 6.693.065 de Gentilhomme et al., onde um tensoativo da seguinte fórmula é

um componente de uma composição detergente:



onde R^1 é uma cadeia de alquila com 8 a 20 átomos de carbono; R^2 é um radical alquila contendo 1 ou 2 átomos de carbono; n tem qualquer valor de 8 a 15; e m é um número real com valores variando de 1 a 10.

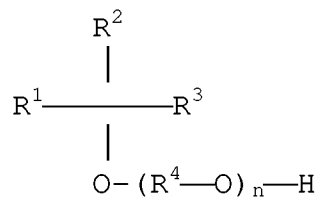
[0010] Em ainda ou outro exemplo de um poli(alcoxilato) capeado com óxido de alquilenos é descrito em JP 10192685 de Tatsuo et al., onde a fórmula é mostrada como:



onde R é um grupo hidrocarboneto com um número de carbonos de 8 ou 9 tendo uma ou mais cadeias laterais; AO é um radical oxialquilenos com números de carbonos de 2-3; BO expressa um radical oxi-butileno; m é 6-26; e n é de 1 a 3.

[0011] Apesar de as composições acima representarem tensoativos de baixa espumação com alguma degradabilidade, o desempenho das composições acima carece de atributos de desempenho desejáveis tais como redução de tensão superficial rápida, que em muitos casos é crítico para uma limpeza eficaz.

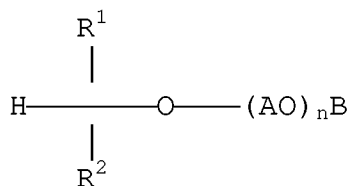
[0012] A técnica anterior também tem exemplos de alcoxilatos de álcool baseados em álcoois secundários. Por exemplo, poli(alcoxilatos) de álcoois secundários são descritos na patente U.S. n° 5.912.209 de Kassebaum, onde a fórmula é mostrada como:



onde R^1 e R^2 são independentemente grupos alquila, arila ou alquilarila de cadeias lineares ou ramificadas de C_2 a cerca

de C₂₈ e o número total de átomos de carbono em R¹ e R² é de cerca de 7 a cerca de 30; R³ é hidrogênio; grupos R⁴ são independentemente grupos alquilenos C₁ a C₄; e n é um número médio de cerca de 3 a cerca de 30.

[0013] Um outro exemplo de um alcoxilato de álcool secundário é mostrado na patente europeia 0 850 907 de Kadono et al., onde a fórmula é mostrada como:



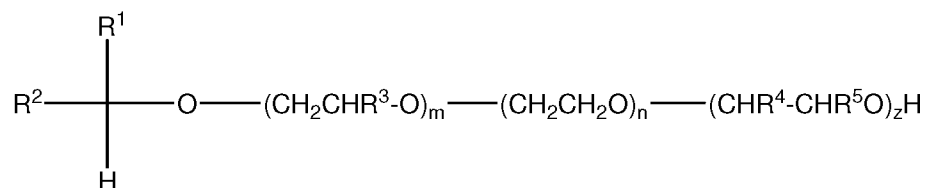
onde R¹ e R² representam um grupo alquila, com a ressalva de que o número total de átomos de carbono de R¹ e R² seja na faixa de 7 a 29 e o número de átomos de carbono de R² não seja menor que aquele de R¹; A representa um grupo alquila inferior; n representa um numeral na faixa de 1 a 50 na média, com a ressalva de que n não seja menor que 2, o número de espécies do grupo oxialquilenos representado por AO possa ser um ou dois ou mais, e de que quando os grupos oxialquila tiverem duas ou mais espécies, todos os grupos oxialquilenos estejam presentes na média de n; e b representa um átomo de hidrogênio ou SO₃M (onde M representa um átomo de metal alcalino, um átomo de metal alcalino-terroso, um grupo amônio ou um grupo amônio substituído), sendo que a composição compreende de 30 a 90 moles por cento do composto de alcoxilato de álcool secundário superior (Y) tendo um grupo alquila de 2 ou mais átomos de carbono para R¹.

[0014] Apesar da diversidade de invenções de tensoativos não iônicos conforme descritas acima e na técnica em geral, a redução da tensão superficial dinâmica, e o desempenho ótimo têm, para certas aplicações, permaneciam

anteriormente indefiníveis.

Sumário da invenção

[0015] A presente invenção provê, em um aspecto, alcoxilatos de álcool com um espectro de propriedades melhorado, que poderão ser usados, em particular, como tensoativos de baixa espumação. Esses são alcoxilatos de álcool da fórmula:



(Fórmula 1)

onde R¹ e R², cada qual, é independentemente hidrogênio ou um grupo alquila linear ou ramificado contendo de 1 a cerca de 18 átomos de carbono, com a ressalva de que R¹ e R² então conjunto contendam de cerca de 8 a cerca de 18 átomos de carbono, e com a ressalva adicional de que menos que cerca de 10 moles por cento de R¹ ou R² sejam hidrogênio; R³ é hidrogênio ou um radical alquila contendo de 1 a cerca de 6 átomos de carbono; R⁴ e R⁵, cada qual, é independentemente hidrogênio ou um radical alquila contendo de 2 a cerca de 6 átomos de carbono, com a ressalva de que R⁴ e R⁵ em conjunto contendam de 2 a cerca de 6 átomos de carbono; m é um valor médio variando de 0 a cerca de 10, e n é um valor médio variando de cerca de 3 a cerca de 40, com a ressalva de que o grupo contendo m e o grupo contendo n possam ser intercambiados um pelo outro quanto à posição; e z é um valor médio variando de cerca de 0,5 a cerca de 5.

[0016] Em um outro aspecto, a presente invenção provê um método para preparar uma composição de tensoativo compreendendo contatar um álcool secundário linear ou

ramificado com pelo menos um primeiro óxido de alquilenos, de maneira tal que seja formado um álcool linear secundário alcoxilado, e então capear o álcool linear secundário alcoxilado com um segundo óxido de alquilenos de maneira a formar a composição de tensoativo de fórmula 1.

Breve descrição do desenho

[0017] A seguir, a invenção será descrita com relação à figura 1, que mostra uma plotagem de tensão superficial (ST) contra frequência de bolhas para PLURAFAC^{MR} LF-221, comparativamente com aquela de uma composição inventiva. Tensões superficiais mais baixas a frequências de bolhas mais altas indicam um abaixamento mais rápido da tensão superficial.

Descrição detalhada da invenção

[0018] As composições da invenção poderão ser feitas, em muitos casos, de uma maneira mais conveniente e econômica, e são úteis como tensoativos não iônicos em uma ampla variedade de aplicações. Esses tensoativos poderão exibir propriedades altamente desejáveis, tais como boa biodegradabilidade e, daí, aceitação ambiental em tais aplicações. Em certas concretizações, esses tensoativos também poderão exibir espumação reduzida e redução mais rápida da tensão superficial dinâmica, comparativamente com alguns outros tensoativos não iônicos.

[0019] Os materiais de partida incluem, primeiro, pelo menos um álcool secundário linear ou ramificado. Este álcool, em algumas concretizações limitativas, contém um total de cerca de 3 a cerca de 18 átomos de carbono, e ainda em outras concretizações não limitativas, contém de cerca de 8 a cerca de 16 átomos de carbono. Em concretizações particularmente

preferidas, o grupo alquila poderá conter de cerca de 11 a cerca de 15 átomos de carbono. Ele também é caracterizado por um grupo alquila linear ou ramificado (R^1 e R^2 , independentemente) que poderá ser hidrogênio isoladamente ou poderá ter de 1 a cerca de 18 átomos de carbono, e em algumas concretizações não limitativas, de 1 a cerca de 15 átomos de carbono, e em ainda outras concretizações limitativas, de 1 a cerca de 14 átomos de carbono. Em certas concretizações limitativas, seleções apropriadas poderão incluir, por exemplo, isômeros lineares ou ramificados dos seguintes: 2-decanol, 3-decanol, 4-decanol, 5-decanol, 2-undecanol, 3-undecanol, 4-undecanol, 5-undecanol, 2-dodecanol, 3-dodecanol, 4-dodecanol, 5-dodecanol, 6-dodecanol, 2-tridecanol, 3-tridecanol, 4-tridecanol, 5-tridecanol, 6-tridecanol, 2-tetradecanol, 3-tetradecanol, 4-tetra-decanol, 5-tetradecanol, 6-tetradecanol, 7-tetradecanol, 2-pentadecanol, 3-pentadecanol, 4-pentadecanol, 5-pentadecanol, 6-pentadecanol, 7-pentadecanol, 2-hexadecanol, 3-hexadecanol, 4-hexadecanol, 5-hexadecanol, 6-hexadecanol, 7-hexadecanol, 8-hexadecanol, e combinações destes. Em outras concretizações não limitativas, seleções apropriadas poderão incluir, por exemplo, álcoois secundários ramificados, tais como trimetil nonanol, álcoois secundários metil-, etil-, propil-, butil-, hexil-, heptil-, octil-, nonil, e decil-ramificados; e combinações destes. Outras concretizações não limitativas poderão incluir os álcoois secundários derivados da hidrólise de tripropileno, tetrapropileno, dibutileno, tributileno, e dihexeno altamente ramificados, e combinações destes. Em outras concretizações não limitativas, o álcool poderá ser, por exemplo, um álcool secundário linear ou ramificado

produzido de acordo com métodos tais como aqueles descritos na patente U.S. nº 4.927.954, a divulgação da qual é aqui integralmente incorporada por referência. Até cerca de 10 moles por cento de um ou mais álcoois primários tendo comprimentos de cadeia de carbono variando de cerca de C₁₀ a cerca de C₁₆ poderão, em algumas concretizações, ser incluídos com os álcoois secundários especificados acima, mas tal inclusão não é necessária. Exemplos não limitativos de álcoois primários adequados incluem 1-decanol, 1-undecanol, 1-dodecanol, 1-tridecanol, 1-tetradecanol, 1-pentadecanol e 1-hexadecanol.

[0020] Geralmente, esses álcoois poli(alcoxilados) poderão ser feitos primeiro reagindo o álcool, ou mistura de álcoois secundário(s) linear(es) ou ramificado(s) tendo um comprimento médio de cadeia de cerca de 3 a cerca de 18 átomos de carbono, com óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, ou um óxido de alquileno superior, ou com alimentação aleatória ou com alimentação em bloco, conforme descrito na fórmula 1. Esta reação serve para aumentar o peso molecular efetivo do hidrófobo pela adição de tais óxidos de alquileno, tais como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, ou óxido de hexeno. Por exemplo, em algumas concretizações não limitativas, o grau de alcoxilação desejado, representado pelos subscritos m e n na fórmula 1 acima, têm valores de m variando de 0 a cerca de 10, e n variando de cerca de 3 a cerca de 40. Em concretizações preferidas, os valores de m variam de 0 a cerca de 5, e n varia de cerca de cerca de 3 a a cerca de 20. Em concretizações ainda mais preferidas, o valor de m varia de 0 a cerca de 3, e n varia de cerca de 3 a cerca de 12. É notado

que as porções alcoxiladas de fórmula 1 representadas como os grupos contendo os subscritos m e n poderão ser ou na forma aleatória ou na forma de blocos, e poderão ser posicionalmente trocadas umas com as outras.

[0021] Os métodos de condições de uso para esta primeira alcoxilação poderão ser quaisquer daquelas conhecidas daqueles entendidos no assunto. Por exemplo, em uma concretização não limitativa, esta reação poderá ser realizada a uma temperatura ou temperaturas elevada(s) variando de cerca de 20°C a cerca de 180°C. Em outras concretizações não limitativas, a temperatura poderá ser na faixa de cerca de 100°C a cerca de 160°C. Pressões de cerca de 14 psig a cerca de 60 psig, em certas concretizações não limitativas, poderão ser particularmente eficazes, mas outras pressões também poderão ser efetivamente usadas. Aqueles entendidos no assunto serão capazes de determinar condições apropriadas por meio, no máximo, de experimentação de rotina. Discussão adicional referente à preparação de alcoxilatos de álcool secundário poderá ser encontrada, por exemplo, em Rakutani, et al., "Secondary alcohol ethoxylates", *Annual Surfactants Review* (1999), 2, 216-247, que é aqui integralmente incorporado por referência.

[0022] Em algumas concretizações não limitativas, a alcoxilação ou alcoxilações da primeira etapa (representada(s) pelos subscritos m e n na fórmula 1 acima) poderá(ão) ser realizada(s) na presença de uma quantidade eficaz de um catalisador ácido adequado, tal como uma solução de eterato de trifluoreto de boro, de maneira a aumentar a taxa e/ou o rendimento da reação. Catalisadores de cianetos metálicos poderão alternativamente ser empregados. A

quantidade do catalisador poderá, em algumas concretizações, variar de cerca de 0,005 por cento a cerca de 1 por cento em peso, com base no álcool. Após a adição de 1 a cerca de 10 equivalentes molares de óxido de alquilenos, o produto poderá ser neutralizado com uma base, tal como hidróxido de sódio, e então purificado por destilação para remover álcool não reagido e catalisador residual. Alcoxilação adicional (representada pelos subscritos m e n na fórmula 1 acima) também poderá ser realizada, na presença de uma quantidade efetiva de catalisadores ácidos ou básicos, tal como discutido em "Nonionic Surfactants", Martin, J. Schick, Editor, 1967, Marcel Dekker, Inc., e publicação de pedido de patente U.S. nº (USPAP)2005/0170991A1, que são aqui integralmente incorporados por referência. Aqueles entendidos no assunto entenderão que o número de alcoxilações que possa ser feito para obter um peso molecular satisfatório, antes do capeamento, não é crítico à invenção. Em geral, um peso molecular satisfatório, em algumas concretizações, poderá variar de cerca de 300 a cerca de 1400.

[0023] Em uma segunda etapa, ou final, o produto da alcoxilação, ou alcoxilações, conforme descrito acima, poderá ser capeado com um segundo óxido de alquilenos, usando técnicas de alcoxilação conhecidas. A porção capeada da molécula representada pela fórmula 1 acima é representada como o grupo contendo o subscrito z . Para esta alcoxilação de capeamento final, um óxido de alquilenos que seja igual ou diferente daquele usado para a primeira etapa de alcoxilação poderá ser empregado. Por exemplo, óxidos de alquilenos selecionados dentre óxido de butileno, óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de hepteno ou óxido de octeno, ou

qualquer combinação destes, poderão ser eficazmente empregados. A quantidade de óxido de alquileno usada para o capeamento poderá variar de cerca de 0,5 a cerca de 5 vezes a quantidade estequiométrica e, em certas concretizações particulares, ela poderá variar de cerca de 0,5 a cerca de 3,5, ou de cerca de 1 a cerca de 3, vezes a quantidade estequiométrica. Conquanto uma variedade de óxidos de alquileno sejam adequados para uso nesta segunda etapa de alcoxilação, em certas concretizações não limitativas o óxido de butileno poderá ser particularmente eficaz. Uma vantagem de usar óxido de butileno, ao invés de, por exemplo, um óxido de alquileno inferior tal como o óxido de propileno para este capeamento é que uma quantidade molar reduzida de óxido de butileno serve para comparativamente suprimir espuma e reduzir o ponto de névoa da composição. Daí, o produto final poderá ser mais biodegradável e menos caro de produzir que tensoativos baseados em capeamentos com óxidos de alquileno inferiores. Outra vantagem é que o uso de óxido de butileno, óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de hepteno, óxido de octeno ou combinações destes como agentes de capeamento, ao invés de um óxido de alquileno inferior, significativamente reduz a reatividade dos tensoativos resultantes com os reagentes, tais como isocianatos, que reagem com grupos hidróxido.

[0024] Ademais, o uso de um álcool secundário linear ou ramificado como material de partida poderá resultar em um produto capeado final melhorado quanto ao manuseio, maior solubilidade e menor faixa de gel em água, melhor poder de molhabilidade, e espumação reduzida (formando espumas mais instáveis), comparativamente com, por exemplo, tensoativos

não iônicos alcoxilados baseados em álcoois primários lineares.

[0025] Os métodos usados para o capeamento do óxido de alquilenos poderão ser aqueles que são conhecidos daqueles entendidos no assunto. Por exemplo, em uma concretização, esta reação poderá ser realizada a uma temperatura ou temperaturas elevada(s) em uma faixa de cerca de 20°C a cerca de 180°C. Em certas concretizações particulares, a temperatura poderá variar de cerca de 60°C a cerca de 160°C. Pressões de cerca de 14 psig a cerca de 60 psig poderão, em certas concretizações não limitativas, ser empregadas, mas outras pressões também poderão ser adequadamente eficazes. Aquelas entendidas no assunto serão capazes de determinar condições e metodologias apropriadas e/ou otimizadas por, no máximo, experimentação de rotina.

[0026] Em algumas concretizações não limitativas, a alcoxilação de capeamento poderá ser realizada na presença de uma quantidade eficaz de um catalisador alcalino adequado, tal como um hidróxido de metal alcalino ou alcalino-terroso. Um catalisador particularmente conveniente, em algumas concretizações não limitativas, é hidróxido de potássio. A quantidade de catalisador alcalino poderá, em muitas concretizações, variar de cerca de 0,005 por cento a cerca de 1 por cento em peso, com base no álcool.

[0027] O álcool secundário linear ou ramificado estendido com poli(óxido de alquilenos) capeado com poli(óxido de alquilenos) da invenção poderá ser usado em formulações e composições em qualquer quantidade desejada. Entretanto, é comumente conhecido daqueles entendidos no assunto que níveis de tensoativo em muitas aplicações convencionais poderão

variar de cerca de 0,005 a cerca de 90 por cento em peso, mais frequentemente de cerca de 0,1 a cerca de 30 por cento em peso e, em alguns usos, de cerca de 0,5 a cerca de 20 por cento em peso, com base na formulação total. Aqueles entendidos no assunto serão capazes de determinar as quantidades de uso pela combinação do conhecimento geral do campo de aplicação bem como por experimentação de rotina quando necessário.

[0028] Aplicações da invenção poderão incluir uma ampla variedade de formulações e produtos. Estes incluem, mas não estão limitados a, limpadores, detergentes, formulações para limpeza de superfícies duras, poliuretanos, epóxis, termoplásticos, tintas, revestimentos, produtos metálicos, produtos agrícolas, incluindo herbicidas e pesticidas, produtos para perfuração de petróleo e mineração, produtos de polpa e papel, têxteis, produtos para tratamento d'água, produtos de pisos, tintas gráficas, colorantes, farmacêuticos, produtos de limpeza, produtos para cuidado pessoal, lubrificantes, e uma combinação destes. Ao preparar estes e outros tipos de formulações e produtos, o alcóxilato de álcool secundário linear ou ramificado capeado com poli(óxido de alquilenos) poderá contribuir para ou melhorar uma propriedade desejada, tal como a tensoatividade, detergência, molhabilidade, re-molhabilidade, redução de espuma, estabilização de aditivos, estabilização de látex, capacidade de liberação de fármacos, emulsificação e micro-emulsificação, enxaguamento, plastificação, diluição reativa, modificação de reologia de redução de tensão superficial dinâmica, suspensão, pseudoplastificação, espessamento, cura, modificação de impacto, lubrificação, emulsificação, e micro-

emulsificação, uma combinação destes, ou assemelhados.

[0029] Exemplos dessas atividades incluem utilidade como tensoativos em geral; como tensoativos de baixa espumação para limpeza doméstica e industrial; como tensoativos de baixa espumação em processos de limpeza mecânica, como diluentes reativos em fundição, encapsulamento, revestimento de pisos, formulação ("potting"), adesivos, laminados, plásticos reforçados, e bobinagens filamentosas; como revestimentos; como agentes umectantes; como adjuvantes de enxague; como agentes anti-espumação/baixa espumação; como agentes de limpeza em spray; como emulsificantes para herbicidas e pesticidas; como agentes para limpeza de metais; como adjuvantes de suspensão e emulsificantes para tintas e revestimentos; como melhoradores de misturação na preparação de misturas microheterogêneas de compostos orgânicos em fluidos portadores polares e apolares para aspersão agrícola e agentes de crescimento de culturas; como agentes estabilizantes para látices; como microemulsificantes para produtos de polpa e papel; e assemelhados. Em uma concretização não limitativa, composições utilizando os alcoxilatos poderão incluir microemulsões usadas em sínteses orgânicas, formação de partículas inorgânicas e orgânicas, polimerização, e processamento e síntese bio-orgânicas, bem como combinações destas. Em outras concretizações não limitativas, os alcoxilatos descritos aqui servem para diluir resinas epóxi de viscosidades mais alta baseadas em, por exemplo, bisfenol-A, bisfenol-F, e novolacas, bem como outros polímeros termoplásticos e termofixos, tais como poliuretanos e acrílicos. Eles também poderão encontrar uso na modificação de reologia de sistemas líquidos tais como

tintas, emulsões, tintas, e suspensões de pigmentos, onde eles também poderão ser usados para conferir, por exemplo, melhor biodegradabilidade, pseudoplasticidade ou comportamento de fluxo tixotrópico. Nestes e outros usos, os alcoxilatos poderão oferecer bom e, em alguns casos, excelente desempenho bem como custo relativamente baixo.

[0030] A descrição acima é pretendida para ser geral, e não é pretendida para ser inclusiva de todas as possíveis concretizações da invenção. Semelhantemente, os exemplos abaixo são providos para serem ilustrativos apenas, e não são pretendidos para definir ou limitar a invenção de nenhuma maneira. Ademais, aqueles entendidos no assunto estarão plenamente cientes de que outras concretizações dentro da abrangência das reivindicações ficarão aparentes a partir da consideração do descritivo e/ou da prática da invenção conforme divulgada aqui. Tais outras concretizações poderão incluir seleções de álcoois, catalisadores específicos e combinações de tais compostos; condições de misturação e reação, vasos, e protocolos; desempenho e seletividade; aplicações adicionais dos produtos não especificamente mencionados aqui; e assemelhados; e aqueles entendidos no assunto reconhecerão que os mesmos poderão ser variados com a abrangência das reivindicações aqui apenas.

EXEMPLOS

Exemplo 1

[0031] Cerca de 2.971 g de um álcool secundário linear C₁₂-C₁₅ etoxilado, com uma média de 9 moles de óxido de etileno (TERGITOL^{MR} 15-S-9), são carregados em uma autoclave com cerca de 7,17 g de hidróxido de potássio como catalisador de alcoxilação. (TERGITOL é uma marca comercial da The Dow

Chemical Company). Após a desidratação a 125°C até cerca de 267 ppm de água, cerca de 575 g (correspondentes a cerca de 1,5 moles) de óxido de butileno são borbulhados para dentro continuamente sem agitar. A reação é realizada à mesma temperatura durante cerca de 15 horas até a conclusão. Após resfriar até aproximadamente 70°C, o produto de reação é então neutralizado com cerca de 6,94 g de ácido acético para dar cerca de 3208 g de um alcoxilato de álcool secundário linear, capeado com óxido de butileno, que é designado como "Álcool Secundário C₁₂₋₁₅ + 9EO + 1,5BO".

Exemplo 2

[0032] Cerca de 3.563 g de um álcool secundário linear C₁₂-C₁₅ etoxilado, com uma média de 9 moles de óxido de etileno (TERGITOL^{MR} 15-S-9), são carregados em uma autoclave com cerca de 9,03 g de hidróxido de potássio como catalisador de alcoxilação. Após a desidratação a 125°C até cerca de 129,6 ppm de água, cerca de 695 g (correspondentes a cerca de 2 moles) de óxido de propileno são borbulhados para dentro continuamente sem agitar. A reação é realizada à mesma temperatura durante cerca de 4 horas até a conclusão. A reação é então neutralizada com cerca de 9,02 g de ácido acético para dar cerca de 3.974 g de um alcoxilato de álcool secundário linear, capeado com óxido de propileno, que é designado como "Álcool Secundário C₁₂₋₁₅ + 9EO + 2PO".

Exemplo 3

[0033] Um produto designado como "Álcool Secundário C₁₂₋₁₅ + 9EO + 2BO" é preparado conforme no exemplo 1, exceto que 1.732 gramas de TERGITOL^{MR} 15-S-9, 3,70 gramas de hidróxido de potássio, 420 gramas de óxido de butileno, e 3,74 gramas de ácido acético são usados para resultar em 2.033 gramas de

produto.

Exemplo 4

[0034] Um produto designado como Álcool Secundário C₁₂₋₁₅ + 9EO + 2,5BO" é preparado conforme no exemplo 1, exceto que 1.719 gramas de TERGITOL^{MR} 15-S-9, 2,68 gramas de hidróxido de potássio, 520 gramas de óxido de butileno, e 3,8 gramas de ácido acético são usados para resultar em 2.111 gramas de produto.

Exemplo 5

[0035] Um produto designado como Álcool Secundário C₁₂₋₁₅ + 9EO + 5PO" é preparado conforme no exemplo 1, exceto que 1.978 gramas de TERGITOL^{MR} 15-S-9, 4,50 gramas de hidróxido de potássio, 960 gramas de óxido de propileno, e 5,0 gramas de ácido acético são usados para resultar em 2.685 gramas de produto.

Exemplo 6 (Comparativo)

[0036] Os produtos preparados nos exemplos 1-5 são avaliados comparativamente com TERGITOL^{MR} 15-S-9 (C₁₂₋₁₅ com 9 moles de óxido de etileno). Uma composição exemplo adicional, descrita como C₁₂₋₁₅ com 12 moles de óxido de etileno para a reação ou reações de alcoxilação inicial(is), e 1,5 mol de óxido de butileno para capeamento, também é avaliada. Para esta, o ponto de névoa, a propriedade de espumação, tensão superficial e concentração crítica de micelas (CMC), tensão superficial dinâmica, propriedade de molhabilidade, e estabilidade sobre cáustico são estudados.

[0037] O ponto de névoa é determinado como uma solução aquosa a 1 por cento em peso em um instrumento de ponto de névoa automatizado METTLER^{MR} FP90/81C a uma taxa de aumento de temperatura de 3°C por minuto.

[0038] Um ensaio de espumação de Ross-Miles é realizado de acordo com o ensaio D1173 da American Society for Testing Materials (ASTM) em uma solução aquosa a 0,1 por cento em peso a 25°C. Para este ensaio, a altura inicial da espuma e as alturas a 1, 2, 3, 4, e 5 minutos são registradas.

[0039] A tensão superficial e dados de CMC são obtidos usando um tensiômetro KRÜSS K100 a 25°C em água. Para este ensaio a tensão superficial de uma solução de tensoativo água é medida incrementalmente adicionando o tensoativo a uma água deionizada. Os resultados são medidos em termos de dinas/centímetros usando uma placa Wilhelmy. Os resultados são registrados como concentração. A Concentração de Micelas Crítica é o ponto no qual um aumento na concentração do tensoativo não mais resulta na alteração da tensão superficial.

[0040] A tensão superficial dinâmica é medida em um Tensiômetro de Pressão de Bolha KRÜSS BP2 para uma solução aquosa a 0,1 por cento em peso a 25°C.

[0041] A propriedade de molhabilidade de Draves (molhabilidade de meada) é testada de acordo com o procedimento de ASTM D2281.

[0042] A biodegradabilidade foi determinada expondo os compostos de ensaio a microorganismos derivados de lama ativada obtida de uma planta de tratamento de esgotos municipal sob condições de exposição estática aeróbica, usando metodologia padrão OECD 301 F. OECD 301 F refere-se ao Manual para Ensaio de Químicos da Organização para a Cooperação Econômica e Desenvolvimento, "Ready Biodegradability: Manometric Respirometry Test", Procedure 301 F, adotado em 17 de julho de 1992, que é aqui

integralmente incorporado por referência.

[0043] Os resultados de ensaios estão sumarizados na tabela 1. Observa-se que os exemplos da invenção apresentam espuma reduzida após 5 minutos relativamente a etoxilados de álcoois secundários capeados ou não capeados com óxido de propileno.

Tabela 1

Exemplo	Ponto de Névoa (°C)	Espuma Ross-Miles (mm)*			Tensão Superficial (mN/m) #	CMC (ppm) &	Tensão Superficial Dinâmica (mN/m) †	Molhabilidade de Draves Tempo (seg) ‡	Biodegradabilidade
		Inicial	1 min.	5 min.					
C ₁₂₋₁₅ + 9EO (TERGITOL 15-S-9 exemplo comparativo)	59,0	128	120	100	29,5	50,0	39,4	6,8	>60%
C ₁₂₋₁₅ + 9EO + 1,5BO (exemplo 1)	33,1	86	40	10	29,5	45,0	35,6	4,7	>60%
C ₁₂₋₁₅ + 9EO + 2PO (exemplo 2)	51,4	120	102	42	-	-	37,6	7,0	-
C ₁₂₋₁₅ + 9EO + 2BO exemplo 3)	26,8	26	10	5	-	-	38,6	7,7	-
C ₁₂₋₁₅ + 9EO + 2,5BO exemplo 4)	22,5	14	7	4	-	-	43,1	25,1	67%
C ₁₂₋₁₅ + 12EO + 1,5BO exemplo adicional)	45,9	98	84	7	30,9	49,7	37,6	9,4	68%
C ₁₂₋₁₅ + 9EO + 5PO exemplo 5)	35,8		10	5	30,6	66,2	35,7	5,6	-

- nenhum dado disponível

* solução aquosa a 0,1% p/p a 25°C

solução aquosa a 0,05% p/p a 25°C

& a 25°C

† solução aquosa a 0,1% p/p a 25°C e 4 bolhas/segundo

‡ solução aquosa a 0,1% p/p a 25°C.

[0044] Para avaliar a estabilidade das amostras em cáusticos, cerca de 10 g de uma amostra de tensoativo são carregados em um frasco de amostragem de 22 mL contendo cerca de 1,0 g de contas de hidróxido de sódio. O frasco de amostragem é tampado e embrulhado em laminado de alumínio para proteger a amostra da luz. A amostra é então agitada continuamente em um agitador orbital a cerca de 150 rpm a 60°C. A cor das amostras é comparada após 5 dias. Após 10 dias, amostras são tomadas para uma comparação de espumação Ross-Miles (0,1 por cento em peso de solução aquosa a 25°C). Os resultados estão sumarizados na tabela 2. Observa-se que os exemplos da presente invenção têm uma estabilidade de cor muito maior, conforme indicado por uma cor mais clara após 5 dias, relativamente a etoxilados de álcool secundário capeados com óxido de propileno, ou etoxilados de álcool secundário não capeados.

Tabela 2

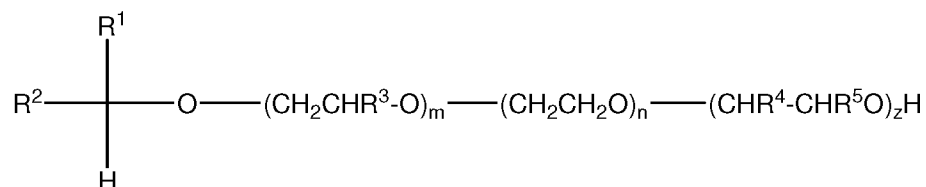
	Cor 0 dias	Cor 5° dia	Amostra Original			Espuma Ross-Miles após 10 dias		
			Espuma Ross-Miles			Espuma Ross-Miles		
			Inicial	1 min.	5 min.	Inicial	1 min.	5 min.
C ₁₂₋₁₅ + 9EO (TERGITOL 15-S-9 exemplo comparativo)	Incolor	Escuro Profundo	128	120	100	127	126	122
C ₁₂₋₁₅ + 9EO + 1,5BO (exemplo 1)	Ligeiramente Amarelo	Amarelo	86	40	10	90	22	7
C ₁₂₋₁₅ + 9EO + 2PO (exemplo 2)	Ligeiramente Amarelo	Marrom Claro	120	102	42	122	117	47

Exemplo 7 (Comparativo)

[0045] O C₁₂₋₁₅ + 9EO + 1,5BO baseado em álcool secundário preparado no exemplo 1 é comparado com um produto capeado com óxido de butileno baseado em álcool linear, PLURAFAC^{MR} LF-221. (PLURAFAC é uma designação comercial da BASF). O PLURAFAC^{MR} LF-221 é um C₁₃₋₁₅ + 8EO + 1,5BO baseado em álcool linear. A comparação mostra que a tensão superficial dinâmica é mais significativamente reduzida na presença do etoxilado de álcool secundário capeado com óxido de butileno do que na presença de um etoxilado de álcool primário capeado com óxido de butileno. Esta comparação é graficamente ilustrada na figura 1.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de matéria, caracterizada pelo fato de ter a fórmula:



onde R¹ e R², cada qual, é independentemente hidrogênio ou um grupo alquila linear ou ramificado contendo de 1 a 18 átomos de carbono, com a ressalva de que R¹ e R² então conjunto contemham de 8 a 18 átomos de carbono, e com a ressalva adicional de que menos que 10 moles por cento de R¹ ou R² sejam hidrogênio; R³ é hidrogênio ou um radical alquila contendo de 1 a 6 átomos de carbono; R⁴ e R⁵, cada qual, é independentemente hidrogênio ou um radical alquila contendo 2 átomos de carbono; m é um valor médio variando de 0 a 10, e n é um valor médio variando de 3 a 40; com a ressalva de que o grupo contendo m e o grupo contendo n possam ser intercambiados um pelo outro quanto à posição; e z é um valor médio variando de 0,5 a 3,5, e sendo que R⁴ e R⁵ em conjunto contêm 2 átomos de carbono.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de R¹ e R² cada qual independentemente ser hidrogênio ou um grupo alquila linear ou ramificado contendo de 1 a 15 átomos de carbono e R¹ e R² em conjunto contêm de 8 a 16 átomos de carbono.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de R¹ e R² cada qual independentemente ser hidrogênio ou um grupo alquila linear ou ramificado contendo

de 1 a 14 átomos de carbono e R¹ e R² em conjunto contêm de 11 a 15 átomos de carbono.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de m ser zero.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a composição ser incorporada a uma formulação, onde ela melhora uma propriedade selecionada do grupo consistindo de tensoatividade, detergência, molhabilidade, re-molhabilidade, redução de espuma, estabilização de aditivos, estabilização de látex, capacidade de liberação de fármacos, emulsificação e micro-emulsificação, enxaguamento, plastificação, diluição reativa, modificação de reologia de tensão superficial dinâmica, taxa de reação reduzida de tensoativo com espécies reativas com hidroxila, suspensão, pseudoplastificação, espessamento, cura, modificação de impacto, lubrificação, e combinações destes.

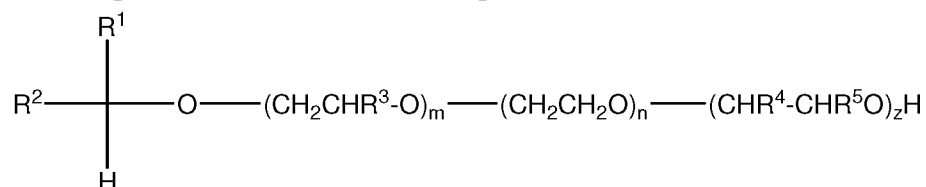
6. Composição, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de a formulação ser selecionada do grupo consistindo de uma formulação de poliuretano, uma formulação de epóxi, uma formulação de tinta, uma formulação de revestimento, uma formulação para usinagem, uma formulação agrícola, uma formulação para perfuração de petróleo, uma formulação para mineração, uma formulação para polpa e papel, uma formulação para têxteis, uma formulação para tratamento d'água, uma formulação para pisos, uma formulação para tintas gráficas, uma formulação para colorantes, uma formulação farmacêutica, uma formulação de limpeza, uma formulação para culturas agrícolas, uma formulação lubrificante, uma formulação de produto para cuidado pessoal, uma formulação de

látex, uma formulação de polimerização em emulsão, uma formulação de polimerização em suspensão, uma formulação para processo em emulsificação, uma formulação para processo em suspensão, uma formulação para processo em dispersão, e combinações destas.

7. Método para preparar uma composição tensoativa, tal como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender:

reagir um álcool secundário linear ou ramificado com pelo menos um primeiro óxido de alquilenos sob condições de reação suficientes para formar um álcool secundário linear ou ramificado alcoxilado, e

capear o álcool secundário linear ou ramificado alcoxilado com um segundo óxido de alquilenos sob condições de reação suficientes para formar uma composição da fórmula:



onde R^1 e R^2 , cada qual, é independentemente hidrogênio ou um grupo alquila linear ou ramificado contendo de 1 a 18 átomos de carbono, com a ressalva de que R^1 e R^2 então conjunto contenham de 8 a 18 átomos de carbono, e com a ressalva adicional de que menos que 10 moles por cento de R^1 ou R^2 sejam hidrogênio; R^3 é hidrogênio ou um radical alquila contendo de 1 a 6 átomos de carbono; R^4 e R^5 , cada qual, é independentemente hidrogênio ou um radical alquila contendo 2 átomos de carbono; m é um valor médio variando de 0 a 10, e n é um valor médio variando de 3 a 40; com a ressalva de que o

grupo contendo m e o grupo contendo n possam ser intercambiados um pelo outro quanto à posição; e z é um valor médio variando de 0,5 a 3,5, e sendo que R⁴ e R⁵ em conjunto contêm 2 átomos de carbono.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de o álcool secundário linear ou ramificado ser selecionado do grupo consistindo de 2-decanol, 3-decanol, 4-decanol, 5-decanol, 2-undecanol, 3-undecanol, 4-undecanol, 5-undecanol, 2-dodecanol, 3-dodecanol, 4-dodecanol, 5-dodecanol, 6-dodecanol, 2-tridecanol, 3-tridecanol, 4-tridecanol, 5-tridecanol, 6-tridecanol, 2-tetradecanol, 3-tetradecanol, 4-tetradecanol, 5-tetradecanol, 6-tetradecanol, 7-tetradecanol, 2-pentadecanol, 3-pentadecanol, 4-pentadecanol, 5-pentadecanol, 6-pentadecanol, 7-pentadecanol, 2-hexadecanol, 3-hexadecanol, 4-hexadecanol, 5-hexadecanol, 6-hexadecanol, 7-hexadecanol e 8-hexadecanol; trimetil nonanol, álcoois secundários metil-, etil-, propil-, butil-, hexil-, heptil-, octil-, nonil, e decil-ramificados; álcoois secundários derivados da hidrólise de tripropileno, tetrapropileno, dibutileno, tributileno, e dihexeno; e combinações destes.

9. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de m variar de 0 a 5 e n variar de 3 a 30.

10. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de o pelo menos um primeiro óxido de alquilenos ser selecionado do grupo consistindo de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de hepteno, óxido de octeno, e combinações destes.

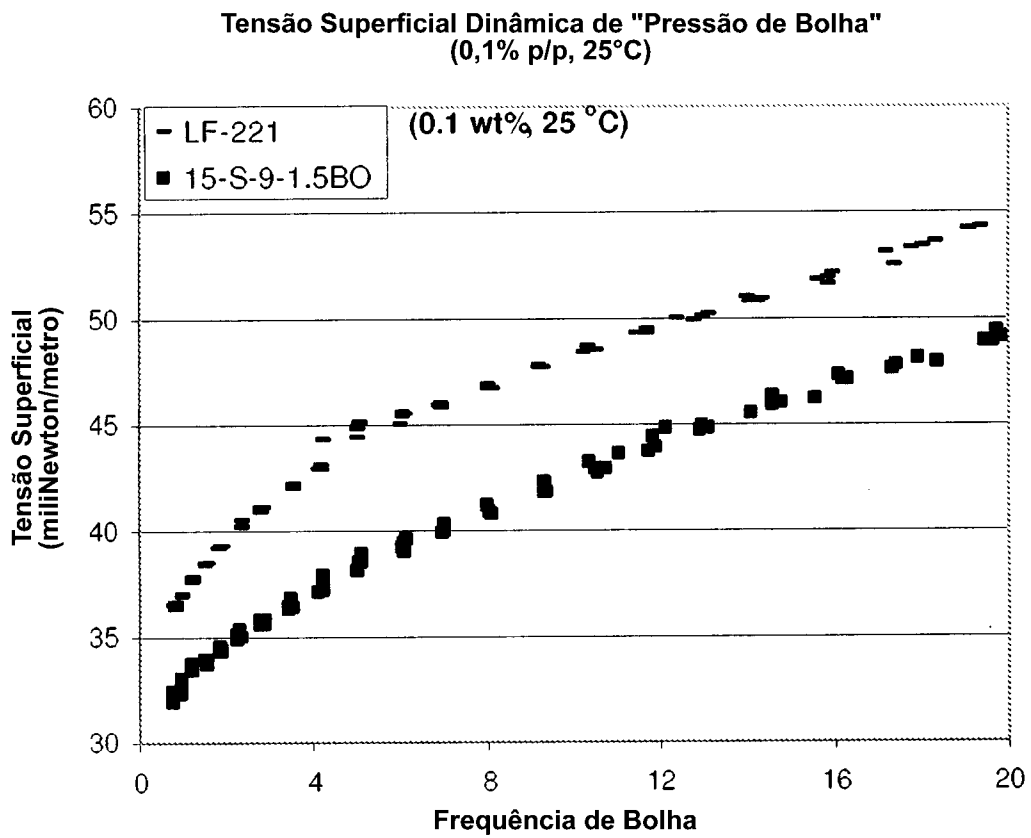


FIG.1