



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

(11) BR 112018009818-3 B1



(22) Data do Depósito: 18/11/2016

(45) Data de Concessão: 13/12/2022

(54) Título: MÉTODO PARA FAZER UM ÉTER POLICARBOXILATO OU POLICARBOXAMIDA

(51) Int.Cl.: C04B 24/26; C04B 24/24; C08F 2/38; C08F 2/36; C08G 81/02.

(30) Prioridade Unionista: 30/11/2015 US US 62/260,795.

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

(72) Inventor(es): WILLIAM C. FINCH; MIKE MCGINNIS; SUDHIR M. MULIK; CHARLES J. RAND.

(86) Pedido PCT: PCT US2016062657 de 18/11/2016

(87) Publicação PCT: WO 2017/095657 de 08/06/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 15/05/2018

(57) Resumo: MÉTODO PARA FAZER UM ÉTER POLICARBOXILATO OU POLICARBOXAMIDA. A presente invenção proporciona métodos eficientes para formar um poliácido polimérico de altos sólidos ou um polímero em pente útil como um superplastificante ou dispersante que compreende aquecer até de 80 a 100°C por um primeiro período de tempo e, então, sequencialmente, aquecer até uma segunda temperatura de 150 a 250°C por um segundo período de tempo uma mistura de reação úmida tendo um teor de sólidos de 80 a 99% em peso e compreendendo de 15 a 60% em peso de um ou mais ácidos etilenicamente insaturados ou um sal dos mesmos, de 37 a 76,99% em peso de um ou mais poliéter polióis, alquil poliéter polióis, poliéter aminas ou alquil poliéter aminas na presença de (i) de 0,01 a 1% em peso de um ou mais iniciadores de radicais solúveis em água ou pares redox e ii) de 2 a 22% em peso de um ou mais compostos contendo óxido de fósforo, todos os pesos baseados no peso total da mistura de reação úmida.

“MÉTODO PARA FAZER UM ÉTER POLICARBOXILATO OU POLICARBOXAMIDA”

[001] A presente invenção se refere a métodos de altos sólidos para preparar polímeros em pente de éter de policarboxilato (PCE) ou éter de policarboxamida, tal como ésteres de poli(etilenoglicol) alquil capeados de poli(ácido metacrílico) que são úteis como superplastificantes para o concreto.

[002] Superplastificantes podem ser feitos através de copolimerização de adição de monômeros funcionais de ácido, tal como ácidos (met)acrílico e ésteres de poliéter ou oligoéter ou amidas de monômeros e adição, tal como polietileno glicol mono(met)acrilato. Superplastificantes também podem ser feitos via poliglicol alquil ou metil capeado, por exemplo, Carbowax™ (The Dow Chemical Co., Midland, MI), esterificação ou amidação de aminopoliglicol de polímeros de solução de policarboxilato atualmente disponíveis, tal como ácidos polimetacrílicos (pMAA).

[003] Os métodos conhecidos de esterificação ou amidação compreendem remover água de uma mistura de reação de um polímero funcional de ácido (poliácido) e um poliéter por destilação assistida por solvente, remoção a vácuo ou espargimento de gás inerte antes de reagir o poliácido. Geralmente, a primeira etapa compreende destilar água de uma mistura de policarboxilato/poliglicol. Tal processo é demorado e requer equipamento caro, tal como um reator a vácuo ou uma torre de destilação especialmente equipada para essa reação.

[004] A Patente US 5.985.989 para Shawl et al. divulga uma síntese de um pote de PCEs, em que um monômero de ácido é polimerizado para formar um policarboxilato e um poliéter é adicionado ao mesmo. Em Shawl, o poliéter pode compreender poliéteres mono ou difuncionais, com algum poliéter difuncional presente para aumentar a probabilidade de esterificação ou amidação bem-sucedida. Além disso, Shawl divulga o uso de catalisadores ácidos fortes adicionados após a polimerização de ácido e tendo um pKa menor que 0 em níveis de 0,1 a 1% em peso, com base no peso total do poliéter. Os ácidos fortes promovem clivagem parcial de uma cadeia de monoéter, resultando em de 1 a 25% em peso do poliéter sofrendo clivagem no processo. Alternativamente, Shawl

divulga a adição de poliéteres difuncionais ou uma combinação de poliéteres monofuncionais a difuncionais em uma razão em peso mantida na faixa de 3:1 a 25:1. Poliéteres difuncionais promovem reticulação e são indesejáveis. Além disso, Shawl deixa de fornecer um processo de síntese de PCE carecendo de um poliéter difuncional ou um catalisador de ácido forte o qual proporciona esterificação rápida.

[005] Os presentes inventores procuraram resolver o problema de fornecer uma maneira mais eficiente de fazer polímeros combinados de éter de policarboxilato, tal como aqueles usados como superplastificantes, modificadores de reologia e estabilizadores coloidais sem a necessidade de catalisadores de ácido forte ou de destilação extensiva de água para fazê-los.

Declaração da invenção

1. De acordo com a presente invenção, métodos para fazer polímeros em pente de éter de policarboxilato ou policarboxamida compreendem aquecer até uma temperatura de 80 a 100°C, ou preferencialmente de 95 a 99°C por um primeiro período de 5 a 300 minutos ou, preferivelmente, de 30 a 240 minutos, ou, mais preferivelmente, de 60 a 180 minutos e, sequencialmente, então, aquecer, de preferência, sob um vácuo parcial de 10 a 300 ou de 10 a 100 mm/Hg, até uma segunda temperatura de 150 a 250°C, preferivelmente de 160 a 200°C por um segundo período de tempo de 30 a 600 minutos, ou, preferencialmente, de 60 a 300 minutos, ou, preferivelmente, menos de 240 minutos, uma reação mistura de reação em água (mistura de reação úmida) tendo um teor de sólidos de 80 a 99% em peso, ou, de preferência, de 90 a 99% em peso, ou, mais preferencialmente, 95% em peso ou mais da mistura de reação compreendendo de 15 a 60% em peso, ou, preferivelmente, 20% em peso ou mais, ou, preferivelmente, de 30 a 55% em peso, ou, mais preferivelmente, de 32 a 55% em peso com base no peso total da mistura de reação úmida de um ou mais ácidos etilenicamente insaturados ou sais dos mesmos, preferivelmente, ácido metacrílico, um sal do mesmo, uma mistura de ácido metacrílico com ácido acrílico ou sais dos mesmos, de 37 a 76,99% em peso ou, preferivelmente, de 42 a 64,99% em peso com base no peso total da mistura

de reação úmida de um ou mais poliéter polióis, alquil poliéter polióis, poliéter aminas ou alquil poliéter aminas na presença de (i) 0,01 a 1% em peso, ou de 0,05 a 0,5% em peso, com base no peso total da mistura de reação úmida, de um ou mais iniciadores radicais solúveis em água ou pares redox e na presença de (ii) de 2 a 22% em peso, ou, preferivelmente, de 6 a 15% em peso com base no peso total da mistura de reação úmida de um ou mais compostos contendo óxido de fósforo escolhidos de um hipofosfito, tal como hipofosfito de sódio ou um fosfito orgânico para formar um polímero em pente.

2. De acordo com os métodos da presente invenção no item 1, acima, em que a quantidade total dos um ou mais poliéter polióis, alquil poliéter polióis, poliéter aminas ou alquil poliéter aminas que é um diol ou uma amina difuncional é de 3% em peso ou menos, ou, preferivelmente, 2% em peso ou menos, ou, mais preferencialmente, 1% em peso ou menos, com base no peso total dos um ou mais poliéter polióis, alquil poliéter polióis, poliéter aminas ou alquil poliéter aminas.

3. De acordo com os métodos da presente invenção em qualquer dos itens 1 ou 2, acima, em que o peso molecular médio ponderal dos um ou mais poliéter polióis, alquil poliéter polióis, poliéter aminas ou alquil poliéter aminas varia de 200 a 5.000 ou, preferivelmente, 500 a 3.000 ou, mais preferivelmente, de 600 a 2.500.

4. De acordo com os métodos da presente invenção, em qualquer um dos itens 1, 2 ou 3, acima, em que os métodos compreendem adicionalmente, antes de aquecer, carregar em um recipiente ou mistura de reação úmida todos os um ou mais poliéter poliols, alquil poliéter poliols, poliéter amina ou alquil poliéter amina e todos os um ou mais compostos contendo óxido de fósforo, com pelo menos um pouco de água, seguido por alimentação dos um ou mais ácidos etilenicamente insaturados ou sais, os um ou mais iniciadores de radicais ou um ou mais pares redox para formar uma mistura de reação úmida e reagir a mistura de reação úmida a uma temperatura pelo primeiro período de tempo para formar um poliácido polimérico e, então, aquecer a mistura de reação contendo poliácido polimérico resultante (mistura de reação úmida final) pelo segundo período de tempo na segunda temperatura.

5. De acordo com os métodos da presente invenção como em qualquer dos itens 1, 2, 3 ou 4, acima, em que a razão de mols de grupos carboxila ou carboxilato de ácido etilenicamente insaturado para mols de grupos amina ou hidroxila na mistura de reação úmida total varia de 9:1 a 1:1, ou, preferivelmente, de 6:1 a 2,6:1.

6. De acordo com os métodos da presente invenção, em qualquer um dos itens 1, 2, 3, 4 ou 5, acima, em que a adição dos um ou mais compostos contendo óxido de fósforo a um recipiente ou uma mistura de reação úmida compreende carregar todo o composto contendo óxido de fósforo total na mistura de reação úmida ou recipiente antes do aquecimento.

7. De acordo com os métodos da presente invenção, como em qualquer dos itens 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, acima, em que o polímero em pente resultante tem um peso molecular médio ponderal de 6.000 a 160.000 ou, preferivelmente, de 20.000 a 60.000, ou, mais preferivelmente, até 60.000.

8. De acordo com os métodos da presente invenção, como em qualquer dos itens 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, acima, em que a mistura de reação úmida ou recipiente contendo a mesma está isento de solvente orgânico adicionado.

9. De acordo com os métodos da presente invenção como em qualquer item anterior, em que o aquecimento até uma segunda temperatura ocorre após um retardo de 30 minutos a 60 dias, ou preferivelmente, 5 a 45 dias.

[006] Como aqui utilizado, o termo "unidades polimerizadas acídicas" se refere a anidridos carboxílicos, ácidos carboxílicos e sais dos mesmos. Anidridos carboxílicos de ácido metacrílico podem se formar das funções acídicas de unidades polimerizadas acídicas vizinhas ao longo de uma única cadeia telomérica, de funções acídicas de unidades polimerizadas acídicas distais ao longo de uma única cadeia telomérica, ou de funções acídicas de cadeias teloméricas separadas.

[007] Como aqui utilizado, o termo óxido de fósforo se refere a qualquer óxido de fósforo no estado de oxidação +3 ou +1.

[008] Como aqui utilizado, o termo "tamanho de partícula médio" se refere a um tamanho de partícula médio determinado por Análise de Tamanho de Partícula por Difração a Laser.

[009] Como aqui utilizado, o termo "com base no peso total de monômeros" se refere ao peso total de monômeros de adição, tal como, por exemplo, ácidos metacrílicos e monômeros de vinila.

[010] Como usado aqui, o termo "peso total de reagentes" de uma mistura de reação úmida é o peso de sólidos total de ácido etilenicamente insaturado, poliéter poliol, alquil poliéter poliol, poliéter amina ou alquil poliéter amina e composto contendo óxido de fósforo usado para fazer o polímero.

[011] Como aqui utilizado, a menos que de outro modo indicado, o termo "peso molecular" ou "Mw" para polímeros de poliácido se refere a um peso molecular médio ponderal como determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC) como contra padrões de ácido poliacrílico; para polímeros em pente, ele se refere a um peso molecular médio ponderal calculado a partir de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC).

[012] Como aqui utilizado, o termo "% em peso" significa percentagem em peso.

[013] Todas as faixas recitadas são inclusivas e combináveis. Por exemplo, uma temperatura divulgada de 80 a 100°C, de preferência, 95 a 99°C, incluiria uma temperatura de 80 a 100°C, de 80 a 95°C, de 80 a 99°C, de 95 a 100°C ou, preferivelmente, de 95 a 99°C.

[014] A menos que indicado de outro modo, todas as unidades de temperatura e pressão são temperatura ambiente (~20-22°C) e pressão padrão (STP), também conhecidas como "condições ambientais".

[015] Todas as frases compreendendo parênteses denotam um ou ambos os assuntos incluídos entre parênteses e a sua ausência. Por exemplo, a frase "(co)polímero" inclui, em alternativa, polímero, copolímero e misturas dos mesmos.

[016] Os presentes inventores descobriram uma maneira mais eficiente de fazer copolímeros de éter de policarboxilato (PCE) e policarboxamida em um único vaso, sem equipamento de destilação, e sem qualquer catalisador de ácido prótico forte ou solvente orgânico adicionado. De acordo com a presente invenção, a mistura de reação forma um catalisador ligado a polímero a partir do composto contendo óxido de fósforo para minimizar a clivagem de poliglicóis ou poliéteres, desse modo

preservando seu carácter original. Nos métodos da presente invenção, qualquer catalisador pode ser adicionado no ou antes do início de qualquer reação. O aquecimento durante o primeiro período de tempo produz um poliácido polimérico num meio de altos sólidos; e o aquecimento até a segunda temperatura faz o polímero em pente.

[017] Quando o aquecimento até uma segunda temperatura é retardado, a presente invenção permite transportar ou armazenar um poliácido polimérico para processamento posterior para fazer um PCE ou policarboxamida.

[018] O policarboxilato ou éter de policarboxamida da presente invenção compreende um polímero de poliácido tendo na espinha dorsal do polímero uma densidade de enxerto de 11 a 39% de grupos de ácidos esterificados ou amidados ou, de preferência, de 13 a 35% em peso.%.

[019] Polimerização dos ácidos ou sais etilenicamente insaturados na mistura de reação úmida da presente invenção pode ser iniciada por vários métodos conhecidos na arte, tal como, de preferência, usando a decomposição térmica de um ou mais iniciadores, por exemplo, usando uma reação de oxidação-redução ("reação redox") para gerar radicais livres para efetuar a polimerização. Métodos, meios e reagentes para tal polimerização podem ser aqueles usados para fazer um poliácido polimérico, conforme divulgado na patente US 7.766.975, para Clam et al.

[020] Peso molecular do produto éter policarboxilato ou policarboxamida da presente invenção também é controlado pelos um ou mais compostos contendo óxido de fósforo que agem como um agente de transferência de cadeia (CTA).

[021] De preferência, para controlar o peso molecular da espinha dorsal de poliácido polimérico do éter policarboxilato ou policarboxamida, a adição do poliéter poliol, alquil poliéter poliol, poliéter amina ou alquil poliéter amina é escalonada para ocorrer após pelo menos alguma polimerização do monômero de ácido etilenicamente insaturado ácido na presença de um ou mais iniciadores de radical solúvel em água ou pares redox conhecidos na arte, tal como persulfato de sódio.

[022] De preferência, a espinha dorsal do polímero em pente de éter policarboxilato ou policarboxamida é formada por polimerização de solução de

adição gradual em água, como divulgado na patente US 7.766.975, para Clamen et al.

[023] Quando formando um polímero em pente de acordo com a presente invenção, a reação é executada em condições isentas de oxigênio ou carente de oxigênio, de preferência, numa atmosfera inerte ou, mais preferencialmente, numa atmosfera inerte (nitrogênio e/ou argônio) na presença de um composto contendo óxido de fósforo, tal como fósforo +1, por exemplo, hipofosfito de sódio e um iniciador.

[024] De preferência, os métodos de acordo com a presente invenção ocorrem em um reator contínuo, tal como, por exemplo, uma extrusora, um reator de tanque agitado contínuo, ou em uma coluna de troca ou por síntese combinatória de fase sólida.

[025] Ácidos carboxílicos ou anidridos etilenicamente insaturados adequados úteis na mistura de reação úmida da presente invenção incluem, por exemplo, ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotônico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metil maleico, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido mesacônico, ácido ciclohexenodicarboxílico, ácido 2-metil itacônico, ácido α -metileno glutárico, maleatos de monoalquila e fumaratos de monoalquila e sais dos mesmos; anidridos etilenicamente insaturados, tal como, por exemplo, anidrido maleico, anidrido itacônico, anidrido acrílico e anidrido metacrílico e sais dos mesmos. Qualquer grupo anidrido contendo monômeros de ácido etilenicamente insaturado formarão ácidos na mistura de reação úmida.

[026] De preferência, os ácidos etilenicamente insaturados incluem ácido (met)acrílico e ácido maleico e sais dos mesmos.

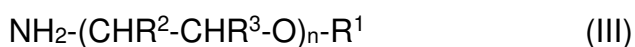
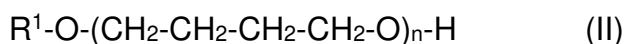
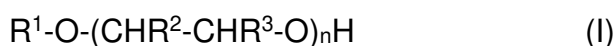
[027] Os monômeros de ácido etilenicamente insaturado da presente invenção podem compreender de 1 a 100% em peso de ácidos metacrílicos ou sais dos mesmos, com base no peso total de monômeros de ácido ou sal etilenicamente insaturados na mistura de reação úmida.

[028] Os métodos da presente invenção podem ser realizados utilizando uma mistura de reação úmida compreendendo até 20% em peso, ou, de um modo

preferido, de 0 a 10% em peso, ou, mais preferencialmente, 0 a 1% em peso de monômeros contendo grupos não ácidos, tal como monômeros de vinila como C₁ a C₁₈ alquil (met)acrilatos e estireno, com base no peso total dos monômeros usados na mistura de reação úmida.

[029] Poliéter polióis, alquil poliéter polióis, poliéter aminas ou alquil poliéter aminas para uso na mistura de reação úmida da presente invenção podem ter de 1 a 113, de preferência, 90 ou menos ou 6 ou mais ou, de preferência, de 10 a 66 grupos de oxialquilenos. O grupo alcóxi da cadeia lateral pode ter de 2 a 4 átomos de carbono.

[030] Os alquil poliéter polióis, poliéter aminas ou alquil poliéter aminas adequados úteis para formar polímeros em pente podem ser um ou mais compostos de fórmula I, II, III ou IV.



em que R¹ é selecionado de C₁-C₅₀ alquil; R² e R³ são independentemente selecionados de H, metil ou etil; e R⁴ é selecionado independentemente de C₁-C₅₀ alquil, hidroxietil, acetoxietil, hidroxí-isopropilo ou acetoxi-isopropil; e n é um inteiro de 1 a 113.

[031] Exemplos de compostos de fórmula (I) são alquilpolialquilenos glicóis que incluem, mas não estão limitados a, metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 350, metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 500; metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 750; metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 1.000; metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 1.500; metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 2.000; metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 500 a 5.000; e butilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 1.000 a 5.000.

[032] Os alquil poliéter polióis das fórmulas I e II e as alquil poliéter aminas das fórmulas III e IV podem ser utilizados junto com amônia ou aminas na preparação de polímeros em pente.

[033] Aminas adequadas são, por exemplo, alquilaminas tendo massas molares de até 2.000, dialquilaminas tendo massas molares de até 1.000, por exemplo, etilamina, butilamina, hexilamina, octilamina; aminas graxas, tal como, por exemplo, estearilamina, amina graxa de sebo e palmitilamina; aminas graxas insaturadas, por exemplo, oleilamina; alcoxialquilaminas, tal como 2-metoxietilamina, metoxipropilaminas; alquilaminas alcoiladas ou dialquilaminas alcoiladas; e amino álcoois, tal como etanolamina e dietanolaminas, tal como N,N dimetil etanolamina, ou N,N dietil etanolamina.

[034] Exemplos de compostos que dão cadeias laterais de alcoxi(poli)oxialquilenos estão disponíveis da The Dow Chemical Company (Midland, MI) sob o nome comercial CARBOWAXTM e da Clariant como Poliglicóis tipo M e B11/D21 (Clariant Corp., Charlotte, NC).

[035] De acordo com a presente invenção, a mistura de reação úmida compreende de 2 a 22% em peso, com base no peso total da mistura de reação úmida, ou, de um modo preferido, 6% em peso ou mais, ou, de um modo preferido, 15% em peso ou menos de um composto contendo óxido de fósforo escolhido de um composto contendo hipofosfito ou fosfito. Tal composto contendo óxido de fósforo pode compreender C₁ C₄ dialquil ou trialkil ou fosfitos de fenila ou fosfito de difenila; ácido ortofosforoso ou sais dos mesmos ou um composto de hipofosfito ou seu sal, tal como, por exemplo, hipofosfito de sódio.

[036] As composições de produto de polímero em pente da presente invenção podem compreender suspensões das mesmas em transportadores não aquosos, tal como óleos, por exemplo, óleos vegetais, glicóis, poliglicóis, éteres, éteres de glicol, ésteres de glicol e álcoois, de preferência tendo um teor de sólidos de 40 a 60% em peso ou mais ou, mais preferivelmente, 45 a 55% em peso. %.

[037] A composição de éter policarboxilato ou policarboxamida de produto da presente invenção pode ainda ser seca, por exemplo, por secagem por

pulverização ou extrusão.

[038] Os éteres de policarboxilato ou policarboxamida de produto da presente invenção têm, em média, pelo menos um átomo de fósforo que está ligado a um átomo de carbono na espinha dorsal de poliácido polimérico, o que pode ser determinado por P^{31} NMR, conforme apropriado, como um terminal ou dentro da cadeia de polímero. O pelo menos um fósforo na espinha dorsal de polímero pode ser ligado a dois átomos de carbono, como um fosfinato, por exemplo, um fosfonato de dialquila. Exemplos de estruturas de tais polímeros são como descrito na Patente US 5.294.686 para Fiarman et al.

[039] Muitos usos em uma ampla variedade de aplicações existem para os polímeros em pente preparados a partir dos métodos da presente invenção. Tais polímeros em pente encontra uso como superplastificantes, especialmente onde o grupo alcóxi da cadeia lateral tem de 1 a 4 átomos de carbono. Tais polímeros em pente são particularmente úteis como construtor em composições detergentes, especialmente composições detergentes líquidas. Além disso, tais polímeros em pente podem ser usados como dispersantes poliméricos, tal como dispersantes de pigmentos para várias aplicações de revestimentos, agentes de suspensão para suspender materiais particulados em meios fluidos e afins. Além disso, os polímeros em pente encontram uso como ligantes poliméricos para uma variedade de aplicações de revestimentos, tal como para revestimentos de arquitetura, revestimentos marítimos, revestimentos de papel, revestimentos de lata, ligantes e revestimentos para material têxtil e não tecido, revestimentos de rolo e afins. Além disso, os polímeros em pente encontram uso como agentes de curtimento para fabricação de couro e como modificadores de reologia e espessantes, especialmente onde o grupo alcóxi da cadeia lateral é hidrofóbico, tendo de 8 a 20 átomos de carbono.

[040] Os exemplos a seguir ilustram a presente invenção. A menos que de outro modo indicado, todas as partes e percentagens são em peso e todas as temperaturas são em graus centígrados.

[041] Os seguintes métodos de teste experimentais foram utilizados:

[042] Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC): Separações foram realizadas em um cromatógrafo de líquido consistindo em uma bomba isocrática Agilent 1100 Model i autoamostrador, desgaseificador (Agilent Technologies, Santa Clara, CA) e um refratômetro diferencial Modelo Waters 410 (Waters Corp., Milford, MA) operado à temperatura ambiente. Sistema de controle, aquisição de dados e processamento de dados foram realizados utilizando a versão 3.1 de Cirrus® software (Polymer Laboratories, parte de Agilent, Church Stretton, UK). Separações de SEC foram realizadas usando: a) duas colunas analíticas Plaquagel-OH™ 30A (300x7,5mm ID (diâmetro interno) mais uma coluna de proteção (50x7,5mm ID) (Agilent Technologies, Santa Clara, CA) em 20mM de NaH₂PO₄ a pH=7 b) três colunas Shodex Asahipak™ GF-310HQ + GF-510HQ + GF-710HQ (300x7,8 mm ID) (Showa Denko KK, Kawasaki, Japan) em 100 mM de NH₄Ac em MeOH. A menos que indicado de outro modo, 100 µL de soluções de amostra foram injetados em uma coluna ajustada para separações de SEC.

Síntese do Exemplo 1: polímero pMAA com 9% em peso de Agente de Transferência de Cadeia (CTA) de Meia Carga e Meia Alimentação, Feito em mPEG 2.000

[043] A uma chaleira de reação de 5L sob uma varredura de nitrogênio foi carregado todo o composto contendo óxido de fósforo como indicado na Tabela 1 abaixo e o metilpolietileno glicol indicado tendo um peso molecular de 2.000 (mPEG 2000) que foi deixado fundir enquanto aquecendo até 97°C, quando agitação fundida foi iniciada e, então, o composto contendo óxido de fósforo indicado, hipofosfito de sódio (NaHP), foi carregado. Então, o iniciador indicado, monômero de persulfato de sódio (NaPS) e ácido metacrílico (MAA), foi alimentado à chaleira durante 120 minutos, alimentando o monômero na superfície do conteúdo da chaleira. Ao mesmo tempo, em paralelo, o composto contendo óxido de fósforo (NaHP) indicado foi alimentado durante um período de 95 minutos. A temperatura de reação foi mantida a 97°C durante as alimentações. No final das alimentações, a temperatura foi mantida @ 97°C durante mais 20 minutos.

Tabela 1: Síntese de pMAA a 94% em peso de Sólidos

Material	Conc.	Sólidos em peso	Tot. em peso
		(g)	(g)
mPEG 2.000	100,0%	1.247,4	1.247,4
CTA			
NaHP (aquoso)	45,0%	37,42	83,2
Enxágue de H ₂ O DI	0,0%	0,0	5,0
Alimentação de Monômero			
MAA	100,0%	831,6	831,6
Enxágue de H ₂ O DI	0,0%	0,0	5
Coalimentação de CTA			
SHP (aquoso)	45,0%	37,42	83,2
Enxágue de H ₂ O DI	0,0%	0	2,5
Coalimentação de Iniciador			
NaPS (aquoso)	45,0%	24,9	55,43
Enxágue de H ₂ O DI	0,0%	0,0	5,0%
% em peso de Sólidos	94,0 %	2.178,8	2.318

Síntese do Exemplo 2: Polímero pMAA com Agente de Transferência de Cadeia (CTA) Meio Carregado e Meio Alimentado feito em MPEG 2.000:

[044] A uma chaleira de reação de 5L sob uma varredura de nitrogênio foi carregado todo o composto contendo óxido de fósforo como indicado na Tabela 2 abaixo e o metilpolietileno glicol indicado tendo um peso molecular de 2.000 (mPEG 2000) que foi deixado fundir enquanto aquecendo até 97°C, quando agitação fundida foi iniciada. Então, o iniciador indicado e monômero de ácido metacrílico (MMA) foi alimentado à chaleira durante 120 minutos, alimentando o monômero na superfície do conteúdo da chaleira. Ao mesmo tempo, em paralelo, o composto contendo óxido de fósforo (NaHP) indicado foi alimentado durante um período de 105 minutos. A temperatura de reação foi mantida a 97°C durante as alimentações. No final de todas as alimentações, a temperatura foi mantida @ 97°C por mais 20 minutos.

Tabela 2: Síntese de PMAA a 96,1% em peso de Sólidos

Carga	Conc.	Sols peso	Tot. em peso
mPEG 2.000	100,0%	1.247,4	1.247,4
CTA			
NaHP	45,0%	18,72	41,6
Enxágue de H ₂ O DI	0,0%	0,0	2,5
Alimentação de Monômero			
MAA	100,0%	415,8	415,8
Enxágue de H ₂ O DI	0,0%	0,0	2,5
Coalimentação de CTA			
NaHP	45,0%	18,72	41,6
DI H ₂ O			
Enxágue de H ₂ O DI	0,0%	0,0	1,2
Coalimentação de Iniciador			
NaPS	100,0%	12,5	12,47
DI H ₂ O		0,0	15,24
Enxágue de H ₂ O DI	0,0%	0,0	2,5
Água de Diluição			
H ₂ O DI	0,0%	0,0	
% em peso de sólidos =	96,1%	1.713,1	1.783

Síntese do Exemplo 3 PCE: polímero pMAA com 9% de Agente de Transferência de Cadeia (CTA) feito em mPEG 2.000:

[045] A uma chaleira de reação de 5 L sob uma varredura de nitrogênio foi carregado o metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 2.000 (mPEG 2000) como indicado na Tabela 3, abaixo, e todo o composto contendo óxido de fósforo indicado. O mPEG foi deixado fundir enquanto aquecendo até 97°C, quando agitação fundida foi iniciada. Então, o iniciador indicado e monômero de ácido metacrílico (MMA) foi alimentado à chaleira durante 120 minutos, alimentando o monômero na superfície do conteúdo da chaleira. Ao mesmo tempo, em paralelo, o iniciador indicado foi alimentado durante um período de 120 minutos. A temperatura de reação foi mantida a 97°C durante as alimentações. Depois de 1,5 horas de polimerização, 15 gramas de água DI foram carregadas e um adicional de 10 gramas de água DI foi carregado a 1,75 horas, isto é listado como água de diluição na Tabela 3, abaixo. Após polimerização do poliácido, 1.435 gramas

adicionais de mPEG 2.000 foram adicionados e a mistura foi aquecida até 180 °C por 3 horas abaixo de 20 inHg de vácuo.

Tabela 3: Síntese de PMAA em 91,6% em peso de Sólidos

Carga	Conc.	Sols em peso	Tot. em peso
mPEG 2.000	100,0%	499,0	499,0
CTA			
NaHP	45,0%	29,97	66,6
Enxágue de H ₂ O DI	0,0%	0	2
Alimentação de Monômero			
MAA	100,0%	332,6	332,6
Enxágue de H ₂ O DI	0,0%	0	2
Coalimentação de Iniciador			
NaPS	45,0%	10,0	22,17
Enxágue de H ₂ O DI	0,0%	0	2
Água de Diluição			
H ₂ O DI	0,0%	0	25
% em peso de sólidos =	91,6%	871,5	951

Exemplo de Síntese 4 PCE: polímero pMAA com 9% de Agente de Transferência de Cadeia (CTA) feito em mPEG 2.000: A uma chaleira de reação 5L sob uma varredura de nitrogênio foi carregado o metilpolietileno glicol indicado tendo um peso molecular de 2.000 (mPEG 2000), polipropileno glicol 2000 e todo o composto contendo óxido de fósforo (NaHP) indicado na Tabela 4, abaixo. O mPEG foi deixado fundir enquanto aquecendo até 97°C, quando agitação fundida foi iniciada. Então, o iniciador indicado e monômero de ácido metacrílico (MMA) foi alimentado à chaleira durante 120 minutos, alimentando o monômero na superfície do conteúdo da chaleira. Ao mesmo tempo, em paralelo, o iniciador indicado foi alimentado durante um período de 120 minutos. A temperatura de reação foi mantida a 97°C durante as alimentações. Após a polimerização do poliácido, a mistura foi aquecida até 180 °C por 2,75 horas abaixo de 20 inHg de vácuo. A reação foi interrompida devido à reticulação excessiva, como observado por um aumento significativo na viscosidade.

Tabela 4: Síntese de PMAA a 95,7% em peso de Sólidos

Carga	Conc.	Sols em peso	Total de Peso
PPG 2.000	100,0%	72,6	72,6
mPEG 2.000	100,0%	1.469,9	1.469,9
CTA			
NaHP	45,0%	61,1	61,1
Enxágue de H ₂ O DI	0,0%	0	5
Alimentação de Monômero			
MAA	100,0%	305,7	305,7
Enxágue de H ₂ O DI	0,0%	0	0
Coalimentação de Iniciador			
NaPS	45,0%	9,2	20,3
Enxágue de H ₂ O DI	0,0%	0	0
Água de Diluição			
Enxágue de H ₂ O DI	0,0%		35,1
Total		1.884,9	1.969,8

[046] Dos Exemplos de síntese 1, 2, 3 e 4, os dados de peso molecular médio ponderal de GPC para poliácidos poliméricos que resultam de aquecimento pelo primeiro período de tempo são os seguintes:

Tabela 5: Pesos Moleculares Médios Ponderais de pMAA (Antes da Esterificação)

Exemplo	Descrição	Mw
1	42% de pMAA sintetizado em mPEG 2000, 50/50 NaHP pré-carga/coalimentação	10.197
2	24% de pMAA sintetizado em mPEG 2000, 50/50 NaHP pré-carga/coalimentação	26.613
3	42% de pMAA sintetizado em mPEG 2000, 100% de NaHP pré-carga	6.969
4	15,5% de pMAA sintetizado em mPEG 2.000 e PPG 2.000, 100% de NaHP pré-carga	16.675

[047] Da Tabela 5, acima, é evidente que em todos os Exemplos, um poliácido polimérico resulta dos métodos em que a mistura de reação úmida é aquecida pelo primeiro período de tempo. Assim, de acordo com a presente invenção pode-se formar um poliácido polimérico com muito pouca água e, desse modo, viabilizar a formação econômica de polímeros em pente ou PCEs à segunda temperatura. Exemplo 1 mostra a vantagem de aumentar o teor do ácido etilenicamente insaturado relativo ao teor do composto contendo poliéter, dando um peso

molecular mais baixo, mais controlado. O Exemplo 3 mostra a vantagem de carregar todo o composto contendo óxido de fósforo com o composto contendo poliéter antes de alimentar ácido etilenicamente insaturado e aquecer pelo primeiro período, dando assim um poliácido polimérico de peso molecular mais baixo em comparação com o Exemplo 1 inventivo.

[048] Testes de aplicação: Os polímeros em pente (PCE) feitos a partir dos métodos dos Exemplos 3 e 4 foram testados em concreto. Todos os PCEs foram formulados em uma mistura 3:1 de areia para cimento (50 a 30 Unimin™ (Unimin Corp., New Canaan, CT) e Cimento Portland Cinza Tipo I) a um nível de água constante de 42 % em peso em cimento com Desespumante Deefo™ PI-35 (Munzing, Bloomfield, NJ) a 1,0% em peso de sólidos de PCE. Imediatamente após a mistura, as amostras de argamassa úmida foram colocadas e empacotadas em moldes de fluxo de latão (10 cm de base de diâmetro) na placa de uma mesa de fluxo motorizada. Após compactação, os moldes foram removidos da argamassa úmida e as amostras desmoldadas foram submetidas a 25 quedas da mesa. Depois que o processo de queda foi concluído, as amostras foram medidas com os calibradores de verificação de diâmetro de argamassa para diferenças de fluxo e registradas. Resultados aceitáveis são diâmetros pelo menos 10% maiores que o controle. O teste foi realizado utilizando as diretrizes do método de teste ASTM-1437-13 (2013), Fluxo de Argamassa de Cimento Hidráulico.

[049] Tabela 6, abaixo, mostra os resultados dos métodos da presente invenção comparados a métodos sem PCE adicionado e outros métodos conhecidos onde a clivagem de um poliéter para torná-lo difuncional é necessária. Tabela 6 mostra que um Exemplo comparativo 4 feito com um diol (PEG) ou alquil poliéter clivado em vez de com um alquilpoliéter mono-ol não proporcionou nenhum fluxo de queda ou cimento em comparação com o controle sem qualquer PCE. Entretanto, o polímero do Exemplo 3 inventivo feito com um alquilpoliéter mono-ol desempenhou com sucesso como um PCE e melhorou o fluxo de cimento.

Tabela 6: Resultados do Teste de Queda

Exemplo	Diâmetro
* Sem PCE	10,3
3	12,4
*4	10,4

* - indica Controle.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fazer um éter policarboxilato ou policarboxamida, caracterizado pelo fato de compreender:

- aquecer até uma temperatura de 80 a 100°C por um primeiro período de 5 a 300 minutos e, então, sequencialmente aquecer até uma segunda temperatura de 150 a 250°C por um segundo período de tempo de 30 a 600 minutos uma reação mistura de reação em água (mistura de reação úmida) tendo um teor de sólidos de 80 a 99% em peso da mistura de reação compreendendo de 15 a 60% em peso com base no peso total da mistura de reação úmida de um ou mais ácidos etilenicamente insaturados ou sais dos mesmos, de 37 a 76,99% em peso com base no peso total da mistura de reação úmida de um ou mais poliéter polióis, alquil poliéter polióis, poliéter aminas ou alquil poliéter aminas na presença de (i) 0,01 a 1% em peso com base no peso total da mistura de reação úmida, de persulfato de sódio e na presença de (ii) de 2 a 22% em peso com base no peso total da mistura de reação úmida, um ou mais compostos contendo óxido de fósforo escolhidos de um hipofosfito, tal como hipofosfito de sódio ou um fosfito orgânico para formar um polímero em pente.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o teor de sólidos da mistura de reação úmida variar de 90 a 99 em peso.%.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o aquecimento durante o segundo período de tempo ocorrer sob um vácuo parcial de 10 a 300 mm/Hg.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de os um ou mais ácidos etilenicamente insaturados serem escolhidos de ácido metacrílico, um sal do mesmo ou uma mistura de ácido metacrílico com ácido acrílico.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a quantidade total dos um ou mais poliéter polióis, alquil poliéter polióis, poliéter aminas ou alquil poliéter aminas que é um diol ou uma amina difuncional é de 3% em peso ou menos com base no peso total dos um ou mais poliéter polióis, alquil poliéter polióis, poliéter aminas ou alquil poliéter aminas.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o peso molecular médio ponderal dos um ou mais poliéter polióis, alquil poliéter polióis, poliéter aminas ou alquil poliéter aminas varia de 200 a 5.000.
7. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a razão de mols de grupos carboxila ou carboxilato de ácido etilenicamente insaturado para mols de grupos amina ou hidroxila na mistura de reação úmida total variar de 9:1 a 1:1.
8. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o polímero em pente ter um peso molecular médio ponderal de 6.000 a 160.000.
9. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a mistura de reação úmida ser isenta de solvente orgânico adicionado.
10. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender carregar todo o composto contendo óxido de fósforo total na mistura de reação úmida ou recipiente antes do aquecimento.