

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

(21) **PI 0615914-1 A2**

(22) Data de Depósito: 15/09/2006
(43) Data da Publicação: 10/04/2012
(RPI 2153)



(51) *Int.Cl.:*

C08F 220/18
C08F 220/56
C08F 2/04
C08F 2/10
C08F 2/06

(54) Título: MÉTODOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO DE POLÍMERO CATIÔNICO ÍON-DISPARÁVEL

(30) Prioridade Unionista: 16/09/2005 US 11/229,413

(73) Titular(es): Bostik, INC.

(72) Inventor(es): Glenn C. Calhoun, Rodney M. Weston

(74) Procurador(es): HUGO SILVA , ROSA & MALDONADO - PROP. INT

(86) Pedido Internacional: PCT US2006036051 de 15/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/035495 de 29/03/2007

(57) Resumo: MÉTODOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO DE POLÍMERO CATIÔNICO ÍON-DISPARÁVEL. Método de produção de um polímero catiônico ion-disparável por copolimerização em solução de um ou mais monômeros catiônicos com funcionalidade vinílica, um ou mais de monômeros vinílicos insolúveis em água ou hidrofóbicos com cadeias laterais alquila até 4 carbonos de comprimento e, opcionalmente, uma quantidade menor de um ou mais monômeros vinílicos com grupos alquila linear ou ramificado maiores do que 4 carbonos, hidróxi alquila, polioxialquilenos ou outros grupos funcionais. A polimerização em solução é efetuada por polimerização com radical livre numa mistura de um solvente orgânico tal como acetona e água. Após a polimerização estar completa, o solvente orgânico é, de preferência, removido por um processo contínuo. O processo contínuo é preferivelmente efetuado usando um sistema de evaporador de placas.

**“Métodos de Polimerização em Solução
de Polímero Catiônico Íon-Disparável”**

Relatório Descritivo

Antecedentes da Invenção

5 A presente invenção é direcionada a polímeros catiônicos ion-sensíveis ou disparáveis, dispersíveis em água ou solúveis em água e, mais particularmente, a um método de produção desses polímeros catiônicos.

10 Tem sido proposto que polímeros catiônicos íon-disparáveis sejam usados como ligantes para redes fibrosas na fabricação de produtos descartáveis, tais como fraldas, lenços umedecidos, peças de vestuário incontinentes e produtos de higiene feminina. Tem sido descrito que esses polímeros catiônicos íon-disparáveis tem força adequada no uso para ligar diferentes camadas fibrosas de produtos descartáveis juntas,
15 mas dissolver-se-ão ou desintegração prontamente em água provendo a capacidade de descarte do produto num vaso sanitário e dando a descarga, se desejado. O polímero tem uma “propriedade de disparo” significando que o polímero é insolúvel em soluções salinas monovalentes e/ou divalentes em concentrações acima de 0,3% em peso, mas é
20 solúvel quando a solução é diluída com água, tal como quando o produto é descartado na água contida num vaso sanitário. Isto permite que a rede fibrosa se quebre e se disperse, possibilitando que o produto seja levado pela descarga.

25 Os polímeros íons-sensíveis compreendidos de ácido acrílico e acrilatos de alquila ou arila são revelados nas Patentes US 5.312.883, US 5.317.063 e US 5.384.189. Os polímeros íons-disparáveis revelados nestas Patentes são terpolímeros de base ácido acrílico, que compreendem ácido acrílico, acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexil parcialmente neutralizados. Os terpolímeros revelados, todavia, são limitados em
30 suas aplicações como material ligante que pode ser levado pela descarga a áreas geográficas tendo água macia, ao invés de água dura, porque estes terpolímeros falham ao se dispersar adequadamente em água con-

tendo mais do que 15 partes por milhão de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Na Patente US 6.423.804, é revelada uma modificação dos terpolímeros de ácido acrílico das Patentes acima referidas '883, '063 e '189. Mais especificamente, a Patente '804 revela terpolímero de ácido acrílico modificado por ânion sulfonato que tem dispersabilidade melhorada em água relativamente dura, quando comparado com os terpolímeros não modificados das Patentes acima referenciadas. O terpolímero modificado de sulfonato da Patente '804 é preparado a partir de quatro monômeros, nomeadamente, ácido acrílico, um sulfonato contendo monômero tal como ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfônico (AMPS, ou o sal de sódio do mesmo (NaAMPS), acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexil. Estes quatro monômeros são dissolvidos em uma mistura de acetona/água. A solução monomérica é desoxigenada e a solução monomérica junto com um iniciador dissolvido em acetona são adicionados juntos e polimerizados. A destilação remove o excesso de acetona e água deionizada é, então, adicionada para reduzir a viscosidade da solução polimérica.

Embora sejam conhecidas numerosas técnicas de polimerização em solução, subsiste ainda a necessidade de se proporcionar um método de preparo de polímeros catiônicos íon-disparáveis, porque os polímeros íon-sensíveis baseados em ácido acrílico aniônico e os terpolímeros de ácido acrílico modificados por ânion sulfonato das Patentes acima referidas, quando usados como ligantes para produtos de higiene pessoal, tais como lenços umedecidos, têm tipicamente molhabilidade de folha inicial reduzida, dureza aumentada de folha seca, aderência aumentada de folha, capacidade reduzida de pulverização do ligante e relativamente custo elevado do produto. De preferência, o processo deve resultar desejavelmente em um alto rendimento do polímero, ser relativamente econômico e ser posto em escala numa base comercial. Além disso, o processo deve prover um polímero catiônico tendo relativamente alto peso molecular, porque o peso molecular alto fornece a força necessária para uso como um ligante de rede fibrosa.

Finalmente, o processo deve ser ambientalmente amigável, isto é, deve preferivelmente abster-se de usar qualquer poluente do ar perigoso (HAP) e/ou qualquer composto orgânico volátil (VOC), o que poderia contribuir para a poluição do ar.

5

Sumário da Invenção

Um método de produzir um polímero catiônico íon disparável compreende a copolimerização em solução de um ou mais monômeros catiônicos com funcionalidade vinílica, um ou mais monômeros vinílicos insolúveis em água ou hidrofóbicos com cadeias laterais alquilas de até 10 4 carbonos de comprimento e, opcionalmente, uma menor quantidade de um ou mais monômeros de vinila com grupos alquila linear ou ramificada mais compridos do que 4 carbonos, hidroxialquila, polioxialquilenos ou outros grupos funcionais. A polimerização em solução é efetuada pela polimerização em radical livre em uma mistura de um 15 solvente orgânico e água. Após a copolimerização estar completa, o solvente orgânico é removido tanto via um processo em batelada quanto contínuo, mas preferivelmente por um sistema evaporador de placa contínuo e substituído por água para dar uma dispersão aquosa do polímero catiônico íon-disparável.

20 O solvente orgânico preferido é um que tem um ponto de ebulição abaixo de 100°C à pressão atmosférica. Exemplos de solventes tais como esses são acetona, metiletilcetona, tetrahidrofurano, acetato de metila, acetonitrila, metanol, etanol, isopropanol, 1-propanol, t-butanol e misturas dos mesmos. É preferível usar solventes miscíveis em água, 25 particularmente acetona. Além disso, até cerca de 50% em peso, preferivelmente até cerca de 35% em peso e, com maior preferência, até cerca de 25% em peso, baseado no peso total do solvente pode ser água.

Mais especificamente, as etapas do processo incluem a preparação de uma solução de solvente misturada de água e solvente (preferi- 30 velmente acetona) e aquecimento da solução de solvente. De preferência, a solução de solvente é aquecida ao refluxo. Depois disso, as etapas do processo incluem a mistura com a solução de solvente de um

ou mais monômeros catiônicos com funcionalidade vinílica, um ou mais monômeros vinílicos hidrofóbicos tendo cadeias laterais alquila de 1-4 átomos de carbono, opcionalmente cerca de 0% a 30% em mol de um ou mais de outro monômero vinílico com grupos alquila lineares ou ramificados maiores do que 4 carbonos, hidróxi alquila, polioxialquilenos ou outro grupo funcional e um iniciador de radical livre para formar uma mistura de reação. A mistura de reação é aquecida durante um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para polimerizar os monômeros e produzir o polímero catiônico íon-disparável. Após a polimerização, o solvente (preferivelmente acetona) é removido e água são adicionados para propiciar uma dispersão aquosa do polímero catiônico íon-disparável, substancialmente isento de todo o solvente. As etapas de remoção do solvente e a adição de água podem ser efetuadas em qualquer seqüência, incluindo simultaneamente. O solvente orgânico pode ser removido tanto por um processo em batelada como contínuo, mas o método preferido é via uma tecnologia de evaporador contínuo tal como um filme descendente, filme ascendente ou sistema de evaporação em placas. O monômero catiônico com funcionalidade vinílica preferido é um monômero vinílico contendo sal de amônio quaternário tal como cloreto de [2-(acrilóxi)etil]trimetil amônio e o monômero de vinil hidrofóbico preferido é acrilato de metila.

O processo preferivelmente inclui o reciclo do solvente orgânico tal como a acetona para ser reutilizado como ingrediente solvente do solvente inicial e solução de solvente misturada com água. A reciclagem do solvente tal como acetona tem a vantagem de tornar o presente processo comercialmente econômico e factível. Além disso, um solvente tal como a acetona não é listado como um composto orgânico volátil (VOC) e/ou como um poluente do ar perigoso (HAP), o que é também vantajoso para os propósitos de comercialização. Também a acetona é preferida em relação a alguns outros solventes, porque alcança vantajosamente um produto final de peso molecular relativamente alto em oposição a outros álcoois inferiores ou cetonas inferiores tal como,

por exemplo, metanol ou etanol, que poderiam ser usados como um solvente para o monômero vinílico. Finalmente, a acetona é ainda preferida porque é de remoção e recuperação mais fácil a partir da mistura de reação em alta pureza do que outros solventes, de forma que
5 pode ser recirculada para uso subsequente em reações de polimerização.

Descrição Detalhada da Invenção

Os polímeros sintetizados de acordo com a presente invenção são úteis como ligantes e componentes estruturais para tecidos não tecidos
10 na fabricação por via aérea/fluxo de ar "*air-laid*" e via úmida "*wet-laid*" para aplicações, tais como folhas de cobertura, materiais de distribuição fluidos, materiais de entrada fluidos (ondas) ou coberturas em vários produtos de higiene pessoal. As formulações de polímeros da presente invenção são particularmente úteis como material ligante para
15 produtos de higiene pessoal que podem ser colocados na descarga, particularmente lenços umedecidos para uso pessoal, tais como limpeza ou tratamento da pele, remoção de maquiagem, remoção de esmaltes de unha, cuidados médicos e também lenços para uso na limpeza de superfícies duras, cuidados automotivos, incluindo lenços compreendendo
20 agentes de limpeza, desinfetantes e semelhantes. Os produtos que podem ser colocados na descarga mantêm a integridade ou força úmida durante a armazenagem e uso e se separam ou dispersam após descarte em um vaso, quando a concentração de sal ou íon cai abaixo de um nível crítico. Os substratos apropriados para tratamento incluem
25 em tecidos, tais como tecidos em crepe ou não-crepe, produtos de conforma, redes hidro-emaranhadas, materiais "*airlaid*", polpas fofas, redes não tecido e compósitos dos mesmos.

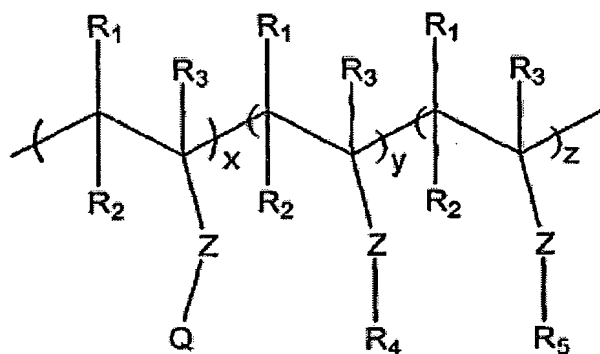
A presente invenção é direcionada para um método de produzir polímeros catiônicos íon-sensíveis ou disparáveis que são dispersíveis
30 em água ou solúveis em água para uso como ligantes para tecidos não tecidos referidos acima. O ligante proporciona a força no estado seco, mas, de modo mais importante, ajuda a manter o nível desejado de for-

ça no estado úmido pela propriedade íon-disparável. Uma concentração controlada de sal na solução úmida insolubiliza o ligante e permite que ele funcione como um adesivo para a rede. Quando o produto, preferivelmente um lenço úmido é descartado em uma corrente de água residual, a concentração de sal é diluída, o ligante torna-se solúvel e a força cai abaixo de um nível crítico. Os polímeros íon-disparáveis têm, então, uma “propriedade de disparo”, de forma que os polímeros são insolúveis em uma composição úmida compreendendo um agente não solubilizante de um tipo particular e concentração, tal como soluções de sais monovalentes e/ou di-valentes em concentrações acima de cerca de 0,3% em peso, mas são solúveis, quando diluídos em água, incluindo água dura com até 200 ppm (partes por milhão) de íons cálcio e magnésio. Isto permite que a rede se quebre em pedaços pequenos e, por fim, se disperse.

Os polímeros catiônicos íon-disparáveis são o produto de polimerização de um ou mais monômeros catiônicos com funcionalidade vinílica e um ou mais monômeros vinílicos hidrofóbicos com cadeia lateral alquila de tamanhos até 4 átomos de carbono de comprimento. Numa realização preferida, os polímeros catiônicos íon-disparáveis são o produto de polimerização de um monômero catiônico com funcionalidade vinílica e um ou mais monômeros vinílicos hidrofóbicos com cadeia lateral alquila de tamanhos até 4 átomos de carbono de comprimento incorporados de maneira aleatória. Além disso, pode ser empregada uma menor quantidade, isto é, cerca de 0 a 30% molar, de um ou mais de outros monômeros vinílicos com grupos alquila lineares ou ramificados mais compridos do que 4 carbonos, hidróxi alquila, polioxi-alquilenos ou outros grupos funcionais. Os polímeros catiônicos íon-disparáveis funcionam como adesivos para os tecidos, polpa “airlaid” e outras redes não tecido e propiciam suficiente força em uso (tipicamente > 300 g/in) em soluções salinas, especialmente cloreto de sódio. As redes não tecido são também dispersíveis em água encanada (incluindo água dura até 200 ppm como íon metálico), tipicamente perdendo a

maioria de sua força úmida (< 30-75 g/in) em 24 horas ou menos.

A estrutura genérica para os polímeros catiônicos íon-disparáveis polimerizados de acordo com o método da presente invenção é mostrada abaixo:

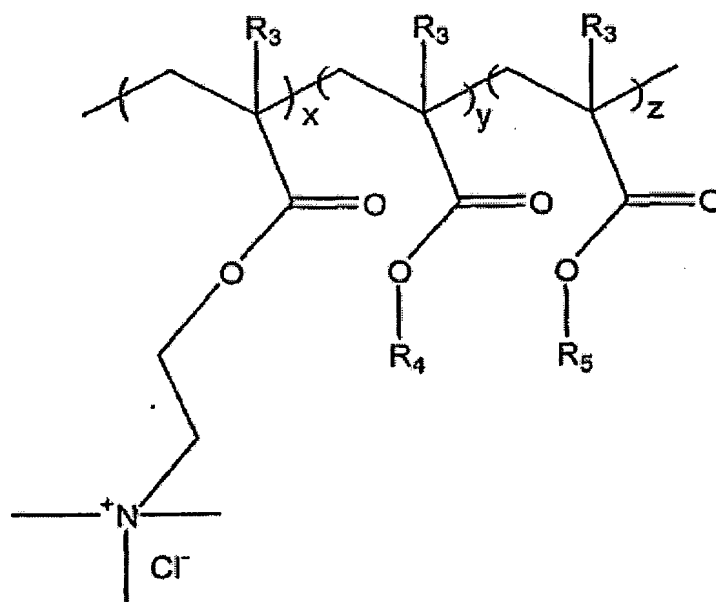


onde $x = 1$ a cerca de 15 por cento molar; $y =$ cerca de 60 a cerca de 99 por cento molar e $z = 0$ a cerca de 30 por cento molar; Q é selecionado de alquil amônio C₁-C₄, alquil amônio quaternário C₁-C₄ e benzil amônio; Z é selecionado de -O-, -COO-, -OOC-, -COHN- e -NHCO-; R₁, R₂, R₃ são independentemente selecionados de hidrogênio e metil; R₄ é selecionado de alquila C₁-C₄, isto é, metil, etil, propil e butil; e R₅ é selecionado de hidrogênio, metil, etil, butil, etilhexil, decil, dodecil, hidróxietil, hidróxipropil, polioxietileno e polioxipropileno. Os monômeros catiônicos com funcionalidade vinila úteis no método da presente invenção desejavelmente incluem, mas sem limitação, cloreto de [2-(acrilóxi)etil] trimetil amônio (ADAMQUAT); cloreto de [2-(metacrilóxi)etil] trimetil amônio (MADQUAT); cloreto de 3-(acrilamidopropil) trimetil amônio; cloreto de N,N-dialildimetil amônio; cloreto de [2-(acrilóxi)etil] dimetilbenzil amônio; cloreto de [2-(metacrilóxi)etil] dimetilbenzil amônio; cloreto de [2-(acrilóxi)etil] dimetil amônio; cloreto de (2-(metacrilóxi)etil) dimetil amônio. Os monômeros precursores, tais como vinilpiridina, acrilato de dimetilaminoetil e metacrilato de dimetilaminoetil, que podem ser polimerizados e quartenizados através de reações de pós-polimerização são também possíveis. Os monômeros ou reagentes

de quaternização que fornecem diferentes contra-íons, tais como brometo, iodeto ou sulfato de metila, são também úteis. Outros monômeros catiônicos de funcionalidade vinílica que podem ser copolimerizados com um monômero vinílico hidrofóbico também podem ser úteis na presente invenção.

Os monômeros hidrofóbicos desejáveis para uso nos polímeros catiônicos íon-sensíveis da presente invenção incluem, mas sem limitação, monômeros vinílicos de alquila C_1 - C_{18} ramificados ou lineares, preferivelmente éteres vinil alquila C_1 - C_4 , ésteres vinílicos, acrilamidas, acrilatos, metacrilatos e outros monômeros que podem ser copolimerizados com o monômero catiônico. Como aqui usado, o monômero acrilato de metila é considerado ser um monômero hidrofóbico. O acrilato de metila tem uma solubilidade de 6 g/100 ml em água a 20°C.

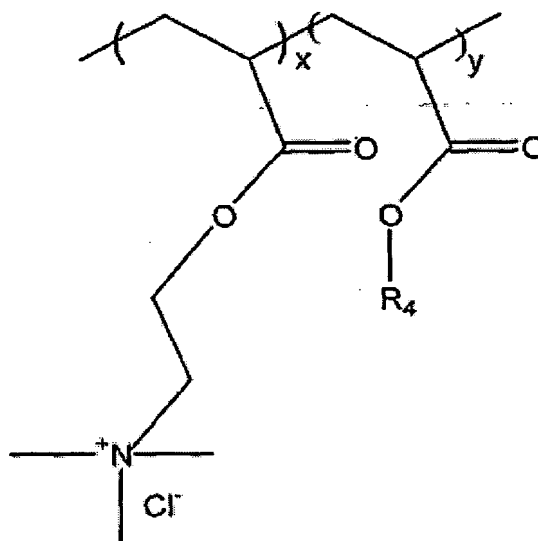
Numa modalidade preferida, o ligante é o produto de polimerização de um acrilato ou metacrilato catiônico e um ou mais acrilatos ou metacrilatos alquila tendo a estrutura genérica:



onde $x = 1$ a cerca de 15 por cento molar; $y =$ cerca de 60 a cerca de 99 por cento molar e $z = 0$ a cerca de 30 por cento molar; R_4 é selecionado de alquila C_1 - C_4 , isto é, metil, etil, propil e butil; R_5 é sele-

cionado de etilhexil, decil, dodecil, hidróxietyl, hidróxietyl, polioxietyl-
no e polioxietyl.

Numa realização especialmente preferida, o polímero íon-
disparável tem a estrutura:



onde $x = 1$ a cerca de 15 por cento molar; $y =$ cerca de 85 a cerca
de 99 por cento molar e R_4 é alquila C_1-C_4 . Numa modalidade mais
desejável, quando R_4 é metil, $x = 3$ a cerca de 6 por cento molar; $y =$
cerca de 94 a cerca de 97 por cento molar.

Os polímeros catiônicos íon-disparáveis podem ter um peso mole-
cular médio que varia, dependendo do uso final do polímero. Os
polímeros catiônicos íon-disparáveis têm um peso molecular médio
ponderal que varia desde cerca de 10.000 a cerca de 5.000.000 Daltons.
Mais especificamente, os polímeros catiônicos íon-disparáveis têm um
peso molecular médio ponderal variando de cerca de 25.000 a cerca de
2.000.000 Daltons ou, mais especificamente ainda, de cerca de 120.000
a cerca de 1.000.000 Daltons.

Os polímeros catiônicos íon-disparáveis podem ser preparados de
acordo com uma variedade de métodos de polimerização, desejavelmen-
te um método de polimerização em solução. A polimerização em solu-
ção é levada a termo por polimerização em radical livre numa mistura

de um solvente orgânico e água. Após a copolimerização estar completa, o solvente orgânico é removido seja via um processo em batelada ou contínuo, mas preferivelmente por um sistema evaporador de placa contínuo, e substituído com água para dar uma dispersão aquosa do polímero catiônico íon-disparável.

O orgânico preferido é um que tem um ponto de ebulição abaixo de 100°C à pressão atmosférica. Exemplos de solventes tais como estes são a acetona, a metiletilcetona, o tetrahidrofurano, o acetato de metila, a acetonitrila, o metanol, o etanol, o isopropanol, o 1-propanol, o t-butanol e misturas dos mesmos. É preferível usar solventes miscíveis em água, particularmente acetona. Além disso, até cerca de 50% em peso, preferivelmente até cerca de 35% em peso e, com maior preferência, até cerca de 25% em peso, baseado no peso total do solvente podem ser água.

Mais especificamente, as etapas do processo incluem a preparação de uma solução de solvente misturada de água e solvente (preferivelmente acetona) e aquecimento da solução de solvente. De preferência, a solução de solvente é aquecida ao refluxo. Depois disso, as etapas do processo incluem a mistura com a solução de solvente de um ou mais monômeros catiônicos com funcionalidade vinílica, um ou mais monômeros vinílicos hidrofóbicos tendo cadeias laterais alquila de 1-4 átomos de carbono, opcionalmente cerca de 0% a 30% em mol de um ou mais de outro monômero vinílico com grupos alquila linear ou ramificado maiores do que 4 carbonos, hidróxi alquila, polioxialquilenos ou outro grupo funcional e um iniciador de radical livre para formar uma mistura de reação. A mistura de reação é aquecida durante um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para polimerizar os monômeros e produzir o polímero catiônico íon-disparável. Após a polimerização, o solvente (preferivelmente acetona) é removido e água é adicionada para proporcionar uma dispersão aquosa do polímero catiônico íon-disparável, substancialmente livre de todo o solvente. As etapas de remoção do solvente e a adição de água podem ser efetuadas

em qualquer seqüência, incluindo simultaneamente. O solvente orgânico pode ser removido tanto por um processo em batelada como contínuo, mas o método preferido é via uma tecnologia de evaporador contínuo tal como um filme descendente, filme ascendente ou sistema
5 de evaporação em placas. O monômero catiônico com funcionalidade vinílica preferido é um monômero vinílico que contém sal de amônio quaternário tal como cloreto de [2-(acrilóxi)etil]trimetil amônio e o monômero de vinil hidrofóbico preferido é acrilato de metila.

A seguinte descrição refere-se ao uso da acetona como o solvente
10 preferido para o monômero vinílico. Todavia, qualquer um dos solventes orgânicos mencionados acima pode ser substituído pelo ingrediente acetona.

Um solvente apropriado e preferido para o método de polimerização é uma solução de solvente misturada de água e acetona. A água
15 funciona como um solvente para o monômero catiônico e a acetona funciona como um solvente para o monômero vinílico. A solução solvente preferivelmente contém de cerca de 50% a cerca de 90% em peso de acetona, com maior preferência, cerca de 60% a cerca de 85% de acetona e, com maior preferência, cerca de 70% a cerca de 75% de
20 acetona, com o restante da solução sendo água (isto é, de cerca de 10% a cerca de 50% em peso). Em qualquer caso, deve ser usada uma quantidade suficiente de acetona para dissolver todo o monômero vinílico e iniciador usado e deve ser usada uma quantidade suficiente de água para dissolver todo o monômero catiônico usado no processo.

25 Nos métodos de polimerização da presente invenção, são usados os iniciadores de polimerização de radical livre. A seleção de um iniciador particular pode depender de um certo número de fatores, incluindo, mas, sem limitação, a temperatura de polimerização, o solvente e os monômeros usados. Os iniciadores de polimerização
30 apropriados para uso na presente invenção incluem, mas sem limitação, iniciadores azo tais como 2,2'-azobisisobutironitrila, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrila) e 2,2'-azobis

(N,N'-dimetilenoisobutilamidina). Os iniciadores de peróxidos tais como di(n-propil) peróxidicarbonato, di(sec-butil) peróxidicarbonato, di(2-etilhexil) peróxidicarbonato, t-amil peróxineodecanoato, t-butil peróxi-neodecanoato, t-amil peróxi pivalato e t-butil peróxi-pivalato podem
5 também ser usados. A quantidade de iniciador de polimerização pode desejavelmente variar desde cerca de 0,01 a 5 por cento em peso com base no peso total do monômero presente.

A temperatura de polimerização pode variar dependendo do solvente de polimerização, monômeros e iniciador usado, mas em geral,
10 varia desde cerca de 20°C a cerca de 90°C. O tempo de polimerização geralmente varia de cerca de 2 a cerca de 8 horas.

Após a polimerização estar completa, substancialmente toda a acetona (ou outro solvente orgânico) da mistura de reação é removida da mesma, de forma que a acetona (ou outro solvente orgânico) possa ser
15 reutilizada ou reciclada. O reciclo da acetona (ou outro solvente orgânico) é um aspecto que resulta no processo sendo relativamente econômico e factível para propósitos comerciais. A acetona (ou outro solvente orgânico) pode ser removida da mistura de reação pela destilação tanto em processo de batelada como contínuo, embora seja preferível
20 um processo contínuo. Todavia, pode ser usado outro método conhecido na técnica, por exemplo, um processo de extrusão e/ou um processo de evaporador de filme fino. Uma vez removida da mistura de reação, a acetona (ou outro solvente orgânico) é coletada e reciclada para uso como ingrediente solvente orgânico da solução solvente
25 misturada inicial solvente e água. Pode também ser necessário adicionar uma quantidade de acetona de composição (ou outro solvente orgânico) quando se prepara a solução de solvente da mistura acetona/água usando a acetona reciclada (ou outro solvente orgânico), uma vez que geralmente é difícil recuperar 100% da acetona (ou outro
30 solvente orgânico) a partir da mistura de reação.

Como notado acima, a maioria do solvente orgânico usado no processo de polimerização é preferivelmente continuamente removida

por destilação. As unidades de destilação usadas para este propósito são preferivelmente evaporadores compreendendo superfícies de evaporador inundadas, por exemplo, evaporadores do tipo circulação com um registro de aquecimento externo, evaporadores Rober, evapora-
5 dores Herbert, evaporadores de tubo comprido, evaporadores de filme descendente, evaporadores de filme ascendente, evaporadores de placa e evaporadores de filme fino de fluxo centrífugo.

A destilação é geralmente efetuada a uma temperatura desde cerca de 20°C a cerca de 100°C, preferivelmente desde cerca de 30°C a
10 cerca de 90°C sob pressão de cerca de 5 a 1100 mbar e preferivelmente desde cerca de 300 a cerca de 1000 mbar.

Para obter um teor de solvente residual baixo, pode ser necessário efetuar a destilação em mais de um estágio. Os evaporadores do tipo circulação são também preferivelmente usados em estágios de destila-
15 ção subseqüentes, embora possam ser também usados outros evaporadores tais como evaporadores de fluxo ou evaporadores de ebulição, aqui de acordo com a invenção.

Foi constatado que o uso da acetona como o solvente para o monômero vinílico é preferido no processo da presente invenção. Como
20 notado acima, a acetona pode ser recirculada, reduzindo, assim, a quantidade de matéria prima necessária no processo. Outros álcoois inferiores solúveis em água e/ou outras cetonas inferiores solúveis em água são relativamente mais difíceis de remover da mistura de reação e não são fáceis de obter em altas concentrações na presença de água, o
25 que é crítico para reciclar o solvente. Além disso, a acetona não está listada como composto orgânico volátil (VOC) e/ou poluente do ar perigoso (HAP). Assim, não existe manuseio restritivo especial requerido, o que poderia aumentar substancialmente o custo do processo. Finalmente, foi constatado que a acetona, mas não outros álcoois
30 inferiores e/ou cetonas inferiores, usados no presente processo de polimerização vantajosamente resultam em um produto final polímero catiônico tendo peso molecular relativamente alto. O alto peso molecu-

lar proporciona uma força elevada que é necessária para usar o polímero como ligante de rede fibrosa. De preferência, o peso molecular do polímero catiônico, conforme medido por sua viscosidade inerente (uma técnica bem conhecida na técnica), é igual ou maior do que 1,0 e, com
5 maior preferência, igual ou maior do que 1,6.

Exemplos

Exemplo 1

Preparação e Avaliação de um Polímero Catiônico Íon Sensível

10 Preparação:

Acetona (um produto da VWR de Westchester, PA, 444,14 gramas) e água deionizada (148,05 gramas) foram carregadas num balão redondo de 3 litros equipado com um condensador de refluxo, meios de agitação e um termopar. Esta mistura foi resfriada em um banho de
15 gelo e borbulhada com nitrogênio por 20 minutos para remover oxigênio. Após os 20 minutos, a mistura de reação foi mantida sob uma pressão positiva de nitrogênio e a temperatura foi aumentada para o ponto de ebulição da mistura (cerca de 60°C) usando uma manta de aquecimento como uma fonte de calor.

20 Uma primeira mistura de monômero foi preparada pela mistura de 9,15 gramas de água deionizada e 39,32 gramas de Adamquat MC-80 (uma solução aquosa 80% de cloreto de [(2-acrilóxi)etil] trimetil amônio, um produto da Atofina, Philadelphia, PA). Uma segunda mistura de monômero foi preparada pela mistura de 335,26 gramas de
25 acrilato de metila (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO), 51,08 gramas de acetona e 2,23 gramas de VAZO 52 (um iniciador de radical livre disponível de DuPont de Wilmington, DE). Estas duas misturas de monômeros foram adicionadas simultaneamente durante o curso de 4 horas ao balão contendo a mistura de acetona/água refluxando. Ao fim
30 da adição do monômero, foram adicionadas 5,19 gramas de água deionizada e 15,57 gramas de acetona à mistura de reação. A mistura de reação foi aquecida por mais 4 horas, após o fim da adição do

monômero. Ao resfriamento, o produto da reação é uma solução de polímero clara de cerca de 35% de sólidos com uma viscosidade de 1220 cps (viscosímetro Brookfield, temperatura ambiente, RVT spindle #2, 20 velocidade). A conversão do monômero foi determinada ser 96%
5 baseado na análise por cromatografia gasosa.

Para remover a acetona, o balão foi ajustado ao condensador por destilação e um balão de coleta. Foi adicionada água deionizada (1220 gramas) à solução polimérica e foi aumentada a temperatura. Foi mantido um fluxo leve de nitrogênio durante a mistura para ajudar na
10 remoção do destilado. O destilado (608 gramas) foi recuperado durante cerca de 4 horas, enquanto a temperatura do produto aumentou da temperatura ambiente para cerca de 99°C. A composição do destilado foi encontrada conter 73,0% de acetona e 1,5% de acrilato de metila por cromatografia gasosa. Visto que nenhum outro material foi identificado
15 pela cromatografia gasosa, acredita-se que o restante 25,5% é água.

Ao final da destilação, a mistura aquosa restante foi resfriada e foi adicionada uma mistura de 4,8 gramas de 50% de peróxido de hidrogênio (Sigma-Aldrich de St Louis, MO) e 8,0 gramas de água deionizada. A mistura polimérica aquosa estava levemente turva. O pH deste
20 material foi de 3,9, a viscosidade foi de 40 centipoise e a percentagem de sólidos foi de 21,7. O polímero contém menos do que 0,5% em peso de acetona residual. A viscosidade inerente do polímero, uma medida do peso molecular, foi 1,54.

Avaliação do Produto:

25 *Termicamente ligado "air-laid" não tecido*

Um substrato de teste não trançado de "air-laid" termicamente ligado, fraco (TBAL) foi fabricado de Weyerhaeuser NF405 de polpa de madeira e KoSA T-255 de fibras ligantes. A fibra ligante tinha um núcleo de poliéster e uma casca de polietileno que fundia a aproxima-
30 damente 130°C. A rede "air-laid" foi formada usando aproximadamente 4% de fibra ligante e termicamente ligada acima da temperatura de fusão da casca. A folha base de TBAL tinha em média um peso de 51

gsm e um calibre médio de 1,0mm. O substrato TBAL tinha uma força de tensão de úmida de direção cruzada residual (CD) de aproximadamente 11,8 g/cm em água. Uma quantidade uniforme e consistente de cada ligante foi aplicada ao substrato via uma unidade de spray pressurizado. Esta unidade de produção de folha de papel por spray é projetada para proximamente lembrar a operação de uma máquina “airlaid” comercial usando ligantes líquidos ou em emulsão, mas numa escala muito menor. O equipamento é posto numa caixa com uma pequena abertura, que pode ser colocada sob uma capela de laboratório. A unidade tem um prendedor de amostra estacionário (25,4cm x 33cm) no centro da unidade e uma máquina de spray móvel diretamente sobre o prendedor da amostra. Uma caixa de vácuo é instalada sob a seção do prendedor da amostra para ajudar a direcionar o ligante para dentro da rede durante o processo de aplicação. A folha de papel é colocada na caixa de vácuo e a máquina de spray é movida através do substrato, enquanto no ligante é colocado o spray num padrão em forma de V plano. O ligante é mantido num vaso de armazenagem pressurizado localizado fora da cabine do spray e é entregue aos bocais do spray via um tubo flexível a alta pressão. O conjunto máquina de spray com seu bocal de spray (Spraying Systems Company) é deslocado sobre a amostra por meio de um conjunto que desliza movido por uma correia, fornecendo a desejada uniformidade de aplicação e velocidade. A máquina de spray poderia ser operada a velocidades próximas de 600 mpm e a pressão de atomização do spray poderia ser estabelecida tão alta quanto 6 kgcm⁻². A amostra foi manualmente removida e secada em um Werner Mathis, Model LTV Through-Air Dryer (TAD) nas temperaturas indicadas e durante os tempos indicados. O peso em base final das amostras com ligantes foi de aproximadamente 63-64 gsm.

Teste de Tração

Um testador de tensão SinTech 1/D com um programa Testworks versão 3.03 foi usado para todos os testes com a amostra. Foi utilizada uma célula de carga de 100 Newton com prendedores pneumáticos.

Foram empregados um comprimento relativo de 5 cm e uma velocidade de cruzeta de 30 cm/min. Os valores de pico de carga (em g/in) de replicatas da amostra foram registrados e tirado a média e relatados com força de tensão úmida na direção da máquina (MDWT) ou força de

5 tensão úmida na direção cruzada (CDWT), dependendo de como a medida foi feita.

A força em uso de cada amostra foi simulada 1) chacoalhando a amostra tensionada em uma solução salina do tipo e concentração de sal desejado ou uma solução umidificante formulada contendo sal ou 2)

10 aplicando uma das soluções acima mencionadas a uma adesão fixada (tipicamente 200%-300%). As amostras foram deixadas equilibrar por diversas horas antes da medida da resistência à tração. A força de transmissão ou dispersibilidade foi acessada pela transferência das amostras tratadas como “em uso” em um excesso (tipicamente 800 ml)

15 de água deionizada ou água dura de nível de dureza especificada (como íon metálico) e deixando-as chacoalhar durante o tempo especificado antes da resistência à tração ser medida.

Resultados

CDWT não corrigido (g/in) em TBAL, 25%

20

Ligante

condições de secagem do forno: 180°C, 23 segundos

Exemplo

4% NaCl

4% NaCl

(agitado durante a noite)
a noite)

(agitado durante
↓

25

Água deionizada
(1 hora de agitação)

1

343 ± 27

50 ± 5

Exemplos 2-5

Preparação e Avaliação

30

dos Polímeros Catiônicos Íon Sensíveis

Usando Destilado Reciclado

Preparação:

A composição de polímero do Exemplo 1 foi preparada de uma maneira substancialmente similar ao procedimento do Exemplo 1. Visto que o destilado continha acrilato de metila, foram adicionados algum Adamquat e VAZO 52 no início da polimerização para normalizar a composição monomérica no balão. De forma semelhante, alguma correção foi feita para leves diferenças na razão acetona/água no destilado. A seguir tem-se uma tabulação destas mudanças e os produtos resultantes da reação. O destilado de acetona do Exemplo 1 foi usado no processo de polimerização do Exemplo 2, ao passo que o destilado de acetona do Exemplo 2 foi usado no processo de polimerização do Exemplo 3. De forma semelhante, o destilado de acetona do Exemplo 3 foi usado no processo de polimerização do Exemplo 4 e o destilado de acetona do Exemplo 4 foi usado no processo de polimerização do Exemplo 5.

<u>Parâmetro</u>	<u>Exemplo 2</u>	<u>Exemplo 3</u>	<u>Exemplo 4</u>	<u>Exemplo 5</u>
Gramas de destilado da batelada prévia no balão	601,2	598	602,4	525,0
Gramas de Adamquat no balão	1,05	1,19	1,20	0,99
Gramas de VAZO 52 no balão	0,06	0,07	0,07	0,06
Gramas de acetona fresca no balão	1,37	1,6	1,56	76,9
Gramas de água fresca no balão	0,24	3,0	0,28	0,23
Monômero alimentado 1 Adamquat	38,27	38,13	38,12	38,33
Monômero mistura 1 água deionizada	8,92	6,16	8,88	8,93
Monômero mistura 2 acrilato de metila	326,26	325,1	325,02	326,86
Monômero mistura 2 acetona	49,71	49,48	49,52	49,81
Monômero mistura 2 VAZO 52	2,17	2,16	2,16	2,17
Gramas de destilado coletado	598,7	627,52	617,9	639,5
Composição do destila- do %acetona	74,0	74,0	70,2	72,5
Composição do destila- do %acrilato de metila	1,7	1,7	1,6	1,7
pH do produto aquoso	4,0	4,0	4,1	4,1
Viscosidade do produto aquoso	35	75	35	55
Porcentagem de sólidos	21,3	22,3	21,4	22,3

no produto aquoso				
Viscosidade inerente do				
polímero	1,54	1,50	1,52	1,52

Estes exemplos demonstram a capacidade de coletar o destilado de solvente em quantidades e composições similares às quantidades e composição dos teores do balão do Exemplo 1.

5 Avaliação do Produto:

A avaliação do produto foi conduzida da mesma maneira listada no Exemplo 1.

CDWT não corrigido (g/in) em TBAL,				
25% Ligante				
Condições do forno: 180°C, 23 segundos				
10	Exemplo	4% NaCl	4% NaCl	
		(agitado durante a noite)	(agitado durante	
		a noite)	↓	
			Água deionizada	
15			(1 hora de agitação)	
	1	343 ± 27	50 ± 5	
	2	316 ± 36	60 ± 19	
	3	349 ± 40	68 ± 15	
	4	333 ± 20	67 ± 10	
20	5	323 ± 25	55 ± 9	

Conclusão:

A recirculação da acetona até 5 vezes não teve efeito no peso molecular do polímero ou no desempenho do polímero como um ligante.

25 Exemplos 6-8

Outra Preparação e Avaliação de Outros Polímeros Catiônicos Íon Sensíveis Variando o Nível do Iniciador Exemplo 6

Preparação do Polímero

Foram colocadas acetona (426,94 gramas) e água deionizada (133,84 gramas) em um balão de 3 litros seguindo o procedimento listado no Exemplo 1. A primeira mistura de monômeros foi composta por 42,42 gramas de Adamquat MC-80 e 45 gramas de água deionizada. A segunda mistura de monômeros foi composta por 286,56 gramas de acrilato de metila, 135 gramas de acetona e 1,92 gramas de VAZO 52. A meia vida do iniciador é cerca de 180 minutos à temperatura de reação. O monômero foi adicionado como indicado no Exemplo 1. Após a adição do monômero, o produto de reação foi aquecido por 2 horas adicionais antes de resfriar. O produto de reação é uma solução clara contendo 30% de polímero com uma viscosidade de cerca de 300 centipoise. A conversão do monômero foi de 93,5%. A solução de reação foi transformada em uma mistura de polímero aquoso pela adição de 800 gramas de água e destilando a acetona durante cerca de 6,5 horas. O produto final aquoso tinha um pH de 4,0, uma viscosidade de 210 centipoise e uma percentagem de sólidos de 25,5%. O produto polímero seco final tinha uma viscosidade inerente de 1,49.

Exemplo 7

Preparação do Polímero:

O produto foi preparado da mesma maneira que no Exemplo 6, exceto que o nível do iniciador foi diminuído para 1,28 gramas. O produto final aquoso tinha o pH de 3,9, uma viscosidade de 87 centipoise e uma percentagem de sólidos de 24,5%. O produto polímero seco final tinha uma viscosidade inerente de 2,01.

Exemplo 8

Preparação do Polímero

O produto foi preparado da mesma maneira que no Exemplo 6, exceto que o nível do iniciador foi diminuído para 0,64 gramas. O produto final aquoso tinha o pH de 3,8, uma viscosidade de 50 centipoise e uma percentagem de sólidos de 25,5%. O produto polímero seco final tinha uma viscosidade inerente de 3,08.

Avaliação do Produto:

	Exemplo	CDWT em 4% NaCl (agitado durante a noite)	CDWT após 1 hora agitando em solução de água (g/in)
5	deionizada		
	6	278 ± 25	47 ± 1
	7	298 ± 23	103 ± 29
10	8	409 ± 15	245 ± 30 (1 h) 68 ± 3 (24 h)

Conclusão:

O peso molecular elevado pode ser alcançado com graus variantes do iniciador. Além disso, quando o iniciador é reduzido o CDWT aumenta e a dispersibilidade em água diminui.

Exemplos Comparativos 1 e 2**Preparação e Avaliação de Polímeros Íon Sensíveis****em Metanol e Etanol****Exemplo Comparativo 1****Preparação do Polímero:**

Foi colocado metanol (323,3 gramas de VWR de Westchester, PA) num balão de 3 litros e desoxigenado usando o procedimento do Exemplo 1. Foi preparada uma mistura de monômero de 286,56 gramas de acrilato de metila, 42,42 gramas de Adamquat MC-80, 150 gramas de metanol e 0,64 gramas de VAZO 52. A mistura de monômero foi adicionada ao solvente metanol durante um período de 4 horas. A temperatura foi mantida a 60°C durante toda a adição do monômero e as subseqüentes 2 horas de reação. O produto final é uma solução clara de 40% de polímero. A conversão do monômero foi de 92%. A solução de reação foi transformada em uma mistura de polímero aquoso pela adição de 800 gramas de água e destilando o metanol. A destilação

requeriu cerca de 12 horas e um adicional de 300 gramas de água para completamente remover o metanol. O destilado continha uma mistura de água e metanol. O produto aquoso final tinha um pH de 4,0, uma viscosidade de cerca de 250 centipoise e uma percentagem de sólidos de 25,6% e um nível residual de metanol de 0,3% em peso. O produto polímero seco final tinha uma viscosidade inerente de 1,68.

Este exemplo ilustra a propensão do metanol em limitar o peso molecular do polímero. A reação com metanol necessita de 1/3 de quantidade de iniciador para alcançar o mesmo peso molecular que a mistura acetona/água no Exemplo 6. Quando a mesma quantidade de iniciador foi usada em acetona/H₂O (Exemplo 8), o peso molecular ficou significativamente maior, como determinado pela viscosidade inerente. Os níveis de iniciador mais baixos quando se usa o metanol limitam a capacidade de alcançar pesos moleculares ainda maiores. Diminuir o nível de iniciador já baixo no sistema metanol para aumentar o peso molecular poderia levar a uma menor conversão do monômero, o que diminuiria o rendimento do polímero. De modo mais importante, deve ser notado que a destilação de metanol requereu um significativo tempo maior do que quando se usa acetona como solvente. Além disso, metanol é considerado um material VOC e HAP sob a regulamentação US EPA.

Exemplo Comparativo 2

Preparação do Polímero

Foi preparado um polímero íon sensível em etanol pela substituição do metanol no exemplo comparativo 1 com etanol. Todas as outras condições foram mantidas constantes. O destilado continha uma mistura de água e etanol. O produto final aquoso tinha um pH de 4,0, uma viscosidade de cerca de 120 centipoise e uma percentagem de sólidos de 25,7%. O produto polímero seco final tinha uma viscosidade inerente de 0,42.

Este exemplo ilustra a propensão do etanol para limitar o peso molecular do polímero. A reação de etanol resultou num peso molecu-

lar baixo inaceitável, mesmo quando se usa 1/3 da quantidade de iniciador, quando comparado com a mistura acetona/água no Exemplo 6. Os baixos níveis de iniciador limitam a capacidade de alcançar os pesos moleculares maiores necessários para o desempenho do produto. Além disso, o etanol é considerado um VOC sob a regulamentação do US EPA.

Avaliação do Produto:

A avaliação do produto foi conduzida da mesma maneira listada no Exemplo 1.

10	CDWT não corrigido (g/in) em TBAL, 25% Ligante		
	condições do forno: 180°C, 23 segundos		
	Exemplo Comparativo	4% NaCl	4% NaCl
		(agitado durante a noite) a noite)	(agitado durante ↓
15			Água deionizada (1 hora de agitação)
	1	325 ± 26	9 ± 15
	2	36 ± 1	4 ± 3

20

Exemplo 9

Uso de um evaporador de placa para reduzir a fração de acetona de uma resina catiônica, dispersa em água de aproximadamente 16% em peso para 0,5% em peso. A solução do polímero do Exemplo 1 foi diluída com água para dar uma mistura que contém aproximadamente 17,8% de polímero, 65,7% de água, 16,0% de acetona e 0,5% de monômero residual. O presente Exemplo demonstrará a remoção do solvente usando um evaporador de placa num processo contínuo. A configuração da placa foi selecionada de forma a minimizar ou eliminar a espuma e a reduzir o teor de acetona no material de alimentação ao nível desejado.

30

Uma caldeira de alimentação de células de carga, agitada, enca-

misada, de 228 litros, uma bomba de alimentação de deslocamento positivo Moyno, um filtro do tipo copo e rotâmetro serão utilizados para alimentar um evaporador de placa aquecida por vapor (placas de aço sem costura 304). Após passar através do evaporador de placa, a
5 resina e o vapor separados entram num separador vapor-líquido com joelho de entrada de 35.6 cm de diâmetro (equipado com dispositivos de contato Koch). O vapor deixado de arrastar a partir do separador é condensado usando um condensador casco e tubo inclinado horizontalmente, condensando nos tubos. Uma bomba centrífuga descarta o
10 destilado a partir do condensador para um tambor de coleta, montado em uma balança plataforma. O vácuo é mantido por um ejetor de vapor de dois estágios.

O produto separado é descarregado do fundo do separador usando uma bomba de deslocamento positivo Moyno. A tubulação é
15 disposta de tal forma que o produto separado pode ser retornado para o tanque de coleta ou para o tanque de alimentação original. O evaporador de placa está instrumentado com termopares, rotâmetros, manômetros, células de carga e balança manual para coletar a temperatura, o fluxo, a pressão e os dados de peso. O teor de sólidos do polímero do
20 produto separado é determinado pela perda de peso de um grama de amostra de líquido aquecido por 60 minutos a 120°C. Uma medida aproximada do teor de acetona no destilado é feita via densidade.

Os dados pertinentes tomados durante o curso dos testes 18858, 18859 e 18860 são mostrado nas Tabelas 9A, 9B e 9C respectivamente.

25 **Processamento Contínuo de Dois Estágios**
(Testes 18858 e 18859)

101,9 kg de um material de alimentação como recebido foram diluídos com 39,5 kg de água destilada para produzir a alimentação para o primeiro estágio de separação (teste 18858). Esta alimentação
30 foi continuamente alimentada para o evaporador de placa a uma taxa de 57-80 kg/h. Foi utilizada uma pressão de vapor de 0,7 kgcm⁻², com uma pressão de operação no separador de aproximadamente 455 mm

Hg absoluta, para produzir uma temperatura de fundo de 81°C. Após um tempo passado de 110 minutos, a taxa de alimentação foi aumentada para explorar os efeitos de taxas de fluxo mais altas. Após 180 minutos de processamento, foram obtidos 33% de evaporação da
5 alimentação.

2107 kg de produto separado foram coletados do primeiro estágio e diluído com 13,5 kg de água destilada para completar a alimentação do processamento do segundo estágio (teste 18859). Vapor a 0,63 kgcm⁻² e uma pressão de operação de 458 mm Hg absoluta foram
10 utilizados neste segundo passo através do evaporador de placa. Foram coletadas amostras de produto destilado e separadas em intervalos de uma hora. Após 140 minutos de tempo de processamento, foram obtidos 17,6% de evaporação da alimentação.

Processamento de Reciclo em Batelada

(Teste 18860)

O evaporador de placa foi configurado para operar em um modo de batelada, com reciclo contínuo do produto separado para o tanque de alimentação. Aproximadamente 101,8 kg de material de alimentação como recebido foi diluído com 20,4 kg de água destilada para completar
20 o material de alimentação de partida. Usando um vapor de 0,66kgcm⁻², uma pressão de operação de 480-494 mm Hg absoluta e uma taxa de alimentação/reciclo de 231 kg/h, a batelada foi separada em aproximadamente 240 minutos. Nenhuma evidência de espuma ou sujeira foi notada. Foi observada leve descoloração do produto separado próximo
25 do fim do teste. Um total de 120 kg de material de alimentação foi reduzido para um peso final de 70,6 kg. A densidade do destilado (produto de topo) aumentou de 0,884 após 20 minutos de teste para 0,998 após 220 minutos. Após alcançar 0,998 de densidade, concluiu-se que a acetona tinha sido removida ao nível desejado e o teste foi
30 paralisado.

O evaporador de placa foi efetivo na redução do teor de acetona da resina intermediária aos níveis desejados com nenhuma evidência de

espuma ou sujeira das superfícies de transferência de calor. O processo de separação de placa foi demonstrado com sucesso tanto no processo contínuo de dois estágios, quanto no processo de batelada.

Tabela 9A

5 **Análise do Produto do Teste 18858 (Primeira Passagem)**

<u>Tempo</u>	<u>Amostra</u>	<u>% Acetona</u>	<u>% MA</u>	<u>%MeOH</u>	<u>% Sólidos</u>
0	18858-2F	12,3	0,28	0	13,6
60	18858-3P	1,26	0,014	0	19,9
120	18858-5P	1,3	0,014	0	19,7
170	18858-7P	1,34	0,015	0	19,4
Antes da diluição	18858-1	17,3	0,38	0	19,3
Final	18858-9C	1,5	0,019	0	19,3

Tabela 9B

Análise do Produto do Teste 18859 (Segunda Passagem)

<u>Tempo</u>	<u>Amostra</u>	<u>% Acetona</u>	<u>% MA</u>	<u>%MeOH</u>	<u>% Sólidos</u>
0	18858-10	1,31	0,017	0	17,1
60	18859-11P	0,26	0,003	0	20,7
120	18859-13P	0,14	0	0	20,9

Tabela 9C**Análise do Produto do Teste 18860 (Batelada)**

<u>Tempo</u>	<u>Amostra</u>	<u>% Acetona</u>	<u>% MA</u>	<u>%MeOH</u>	<u>Densidade do destila- do</u>	<u>% Sólidos</u>
0	18860- 16F	13,9	0,29	0	0,884	16,0
40	18860- 17F	2,6	0,026	0	0,936	18,3
70	18860- 19F	1,7	0,015	0	0,97	19,1
120	18860- 21F	0,53	0,003	0	0,984	20,6
180	18860- 23F	0,09	0	0	0,993	22,6
240	18860- 25F	0,02	0	0	0,998	24,9
Antes da diluição	18860- 15F	17,3	0,38	0		19,2
Final	18860- 25F	0	0	0		24,9

**“Métodos de Polimerização em Solução
de Polímero Catiônico Íon-Disparável”**

Reivindicações

1 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, caracterizado por que compreende as etapas de:

A - preparar uma solução solvente de mistura de água e um solvente orgânico com um ponto de ebulição abaixo de 100°C;

B - aquecer a solução solvente;

C - misturar com a referida solução solvente

1) um ou mais de monômeros catiônicos com funcionalidade vinílica,

2) um ou mais de monômeros vinílicos hidrofóbicos tendo cadeias laterais de 1 a 4 átomos de carbono,

3) opcionalmente cerca de 0% a 30% molar de um ou mais de outros monômeros vinílicos com grupos alquila linear ou ramificado maiores do que 4 carbonos, hidróxi alquila, polioxialquilenos ou outro grupo funcional e,

4) um iniciador de radical livre, para formar uma mistura de reação;

D - aquecer a mistura de reação por uma quantidade de tempo suficiente para polimerizar os monômeros e fornecer o polímero catiônico íon-disparável;

E - após a polimerização, efetuar as seguintes etapas em qualquer seqüência, incluindo simultaneamente,

1) adicionar água a citada mistura de reação para fornecer uma dispersão aquosa de dito polímero catiônico íon-disparável e

2) remover substancialmente todo o solvente orgânico da referida mistura de reação.

2 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que ainda inclui a etapa de remoção de oxigênio da referida solução solvente

antes de formar a citada mistura de reação.

3 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que a solução solvente é compreendida de cerca de 50% a cerca de 90% em peso de solvente orgânico e cerca de 10% a cerca de 50% em peso de água.

4 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que a solução solvente é compreendida de 75% em peso de solvente orgânico e 25% em peso de água.

5 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que a etapa de aquecimento da solução solvente compreende aquecer a solução solvente ao refluxo antes de adicionar o monômero catiônico com funcionalidade vinílica, o monômero vinílico hidrofóbico e o iniciador de radical livre à mesma para formar a referida mistura de reação.

6 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o referido um ou mais monômeros catiônicos de funcionalidade vinílica é adicionado na forma de uma solução aquosa à citada solução solvente.

7 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de [2-(acriloxi)etil] dimetil amônio, cloreto de [2-(metacriloxi)etil] dimetil amônio, cloreto de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio, cloreto de [2-(metacriloxi)etil] trimetil amônio, cloreto de (3-acriloamidopropil) trimetil amônio, cloreto de N,N-dialildimetil amônio, cloreto de [2-(acriloxi)etil] dimetilbenzil amônio e cloreto de [2-(metacriloxi)etil] dimetilbenzil amônio.

8 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o

monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de monômeros precursores selecionados de vinilpiridina, acrilato de dimetilaminoetil e metacrilato de dimetilaminoetil seguido pela quaternização do polímero.

5 **9 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de [2-(acriloxi)etil] dimetil amônio, brometo de [2-(acriloxi)etil] dimetil amônio, iodeto de [2-(acriloxi)etil] dimetil amônio e metil sulfato
10 de [2-(acriloxi)etil] dimetil amônio.

15 **10 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de [2-(metacriloxi)etil] dimetil amônio, brometo de [2-(metacriloxi)etil] dimetil amônio, iodeto de [2-(metacriloxi)etil] dimetil
15 amônio e metil sulfato de [2-(metacriloxi)etil] dimetil amônio.

20 **11 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio, brometo de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio, iodeto de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio e
20 metil sulfato de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio.

25 **12 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de [2-(metacriloxi)etil] trimetil amônio, brometo de [2-(metacriloxi)etil] trimetil amônio, iodeto de [2-(metacriloxi)etil] trimetil
25 amônio e metil sulfato de [2-(metacriloxi)etil] trimetil amônio.

30 **13 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de (3-acriloamidopropil) trimetil amônio, brometo de (3-

acrilamidopropil) trimetil amônio, iodeto de (3-acrilamidopropil) trimetil amônio e metil sulfato de (3-acrilamidopropil) trimetil amônio.

14 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de N,N-dialildimetil amônio, brometo de N,N-dialildimetil amônio, iodeto de N,N-dialildimetil amônio e metil sulfato de N,N-dialildimetil amônio.

15 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de [2-(acriloxi)etil] dimetilbenzil amônio, brometo de [2-(acriloxi)etil] dimetilbenzil amônio, iodeto de [2-(acriloxi)etil] dimetilbenzil amônio e metil sulfato de [2-(acriloxi)etil] dimetilbenzil amônio.

16 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de [2-(metacriloxi)etil] dimetilbenzil amônio, brometo de [2-(metacriloxi)etil] dimetilbenzil amônio, iodeto de [2-(metacriloxi)etil] dimetilbenzil amônio e metil sulfato de [2-(metacriloxi)etil] dimetilbenzil amônio.

17 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o monômero vinil hidrofóbico é selecionado a partir de éteres vinil alquila ramificado ou linear, ésteres vinílicos, acrilamidas e acrilatos.

18 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o monômero vinil hidrofóbico é acrilato de metila.

19 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o polímero catiônico com funcionalidade vinílica é cloreto de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio.

20 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o monômero vinil hidrofóbico é selecionado a partir do grupo que consiste em acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de propila e acrilato de butila.

21 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o iniciador de radical livre é um iniciador azo selecionado do grupo que consiste em 2,2'-azobisisobutironitrila, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrila) e 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutilamidina).

22 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o iniciador de radical livre é um iniciador peróxido selecionado do grupo que consiste em di(n-propil)peroxidicarbonato, di(sec-butil)peroxidicarbonato, di(2-etilhexil) peroxidicarbonato, t-amilperoxineodecanoato, t-butilperoxineodecanoato, t-amilperoxipivalato e t-butilperoxipivalato.

23 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que inclui ainda o preparo da solução solvente de mistura da etapa A usando o solvente orgânico removido após a polimerização da etapa E e, após isso, repetir as etapas de B até E.

24 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 23, **caracterizado** por que inclui ainda a adição de uma quantidade de solvente orgânico complementar ao solvente orgânico da etapa, quando se prepara a solução solvente de mistura.

25 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o referido solvente orgânico é selecionado a partir do grupo que consiste em acetona, metiletilcetona, tetrahydrofurano, acetato de meti-

la, acetonitrila, metanol, etanol, isopropanol, 1-propanol, t-butanol e misturas dos mesmos.

26 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por
5 que o referido solvente orgânico é acetona.

27 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por
que a etapa E.2) de remoção de substancialmente todo o solvente
orgânico a partir da referida mistura de reação é efetuada usando um
10 processo contínuo.

28 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 27, **caracterizado** por
que o referido processo contínuo compreende passar a citada mistura
de reação através de um evaporador de placas.

29 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, **caracterizado** por que compreende as etapas de:

A - preparar uma solução solvente de mistura de água e acetona;

B - aquecer a solução solvente;

C - misturar com a referida solução solvente

20 1) um ou mais de monômeros catiônicos com funcionalida-
de vinílica,

2) um ou mais de monômeros vinílicos hidrofóbicos tendo
cadeias laterais de 1 a 4 átomos de carbono,

3) opcionalmente cerca de 0% a 30% molar de um ou mais
25 de outros monômeros vinílicos com grupos alquila linear ou
ramificado maiores do que 4 carbonos, hidróxi alquila, poli-
oxialquilenos ou outro grupo funcional e,

4) um iniciador de radical livre, para formar uma mistura
de reação;

30 D - aquecer a mistura de reação por um período de tempo sufici-
ente para polimerizar os monômeros e fornecer o polímero catiô-
nico íon-disparável;

E - após a polimerização, efetuar as seguintes etapas em qualquer seqüência, incluindo simultaneamente,

1) adicionar água à citada mistura de reação para fornecer uma dispersão aquosa de dito polímero catiônico ion-disparável, e

2) remover substancialmente toda a acetona a partir da referida mistura de reação.

30 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que inclui ainda a etapa de remoção de oxigênio a partir da referida solução solvente antes de formar a citada mistura de reação.

31 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que a solução solvente é compreendida de cerca de 50% a cerca de 90% em peso de acetona e de cerca de 10% a cerca de 50% em peso de água.

32 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que a solução solvente é compreendida de 75% em peso de solvente orgânico e 25% em peso de água.

33 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que a etapa de aquecimento da solução solvente compreende aquecer a solução solvente ao refluxo antes de adicionar o monômero catiônico com funcionalidade vinílica, o monômero vinílico hidrofóbico e o iniciador de radical livre à mesma para formar a referida mistura de reação.

34 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o referido um ou mais monômeros catiônicos de funcionalidade vinílica é adicionado na forma de solução aquosa à citada solução solvente.

35 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de [2-(acriloxi)etil] dimetil amônio, cloreto de [2-(metacriloxi)etil] dimetil amônio, cloreto de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio, cloreto de [2-(metacriloxi)etil] trimetil amônio, cloreto de (3-acriloamido-propil) trimetil amônio, cloreto de N,N-dialildimetil amônio, cloreto de [2-(acriloxi)etil] dimetilbenzil amônio e cloreto de [2-(metacriloxi)etil] dimetilbenzil amônio.

36 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de monômeros precursores selecionados a partir de vinilpiridina, acrilato de dimetilaminoetil e metacrilato de dimetilaminoetil seguido pela quaternização do polímero.

37 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de [2-(acriloxi)etil] dimetil amônio, brometo de [2-(acriloxi)etil] dimetil amônio, iodeto de [2-(acriloxi)etil] dimetil amônio e metil sulfato de [2-(acriloxi)etil] dimetil amônio.

38 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de [2-(metacriloxi)etil] dimetil amônio, brometo de [2-(metacriloxi)etil] dimetil amônio, iodeto de [2-(metacriloxi)etil] dimetil amônio e metil sulfato de [2-(metacriloxi)etil] dimetil amônio.

39 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio, brometo de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio, iodeto de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio e metil sulfato de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio.

40 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de [2-(metacriloxi)etil] trimetil amônio, brometo de [2-(metacriloxi)etil] trimetil amônio, iodeto de [2-(metacriloxi)etil] trimetil amônio e metil sulfato de [2-(metacriloxi)etil] trimetil amônio.

41 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de (3-acriloamidopropil) trimetil amônio, brometo de (3-acriloamidopropil) trimetil amônio, iodeto de (3-acriloamidopropil) trimetil amônio e metil sulfato de (3-acriloamidopropil) trimetil amônio.

42 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de N,N-dialildimetil amônio, brometo de N,N-dialildimetil amônio, iodeto de N,N-dialildimetil amônio e metil sulfato de N,N-dialildimetil amônio.

43 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de [2-(acriloxi)etil] dimetilbenzil amônio, brometo de [2-(acriloxi)etil] dimetilbenzil amônio, iodeto de [2-(acriloxi)etil] dimetilbenzil amônio e metil sulfato de [2-(acriloxi)etil] dimetilbenzil amônio.

44 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o monômero catiônico com funcionalidade vinílica é selecionado a partir de cloreto de [2-(metacriloxi)etil] dimetilbenzil amônio, brometo de [2-(metacriloxi)etil] dimetilbenzil amônio, iodeto de [2-(metacriloxi)etil] dimetilbenzil amônio e metil sulfato de [2-(metacriloxi)etil] dimetilbenzil amônio.

45 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o monômero vinil hidrofóbico é selecionado a partir de éteres vinil alquila ramificado ou linear, ésteres vinílicos, acrilamidas e acrilatos.

46 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

5 **Íon-Disparável**, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o monômero vinil hidrofóbico é acrilato de metila.

47 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o polímero catiônico com funcionalidade vinílica é cloreto de [2-
10 (acriloxi)etil] trimetil amônio.

48 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o monômero vinil hidrofóbico é selecionado a partir do grupo que consiste em acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de propila e
15 acrilato de butila.

49 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o iniciador de radical livre é um iniciador azo selecionado a partir do grupo que consiste em 2,2'-azobisisobutironitrila, 2,2'-azobis(2-
20 metilbutironitrila), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrila) e 2,2'-azobis (N,N'-dimetilenoisobutilamidina).

50 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que o iniciador de radical livre é um iniciador peróxido selecionado a partir do grupo que consiste em di(n-propil)peroxidicarbonato, di(sec-
25 butil)peroxidicarbonato, di(2-etilhexil) peroxidicarbonato, t-amilperoxi-neodecanoato, t-butilperoxineodecanoato, t-amilperoxipivalato e t-butilperoxipivalato.

51 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico

30 **Íon-Disparável**, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que inclui ainda o preparo da solução solvente de mistura da etapa A usando o solvente orgânico removido após a polimerização da etapa E e,

após isso, repetir as etapas de B até E.

52 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 51, **caracterizado** por que inclui ainda a adição de uma quantidade de acetona complementar à acetona da etapa E, quando se prepara a solução solvente de mistura.

53 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que a etapa E.2) de remoção de substancialmente todo a acetona a partir da referida mistura de reação é efetuada usando um processo contínuo.

54 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Íon-Disparável, de acordo com a Reivindicação 53, **caracterizado** por que o referido processo contínuo compreende passar a citada mistura de reação através de um evaporador de placas.

**“Métodos de Polimerização em Solução
de Polímero Catiônico Íon-Disparável”**

Resumo

Método de produção de um polímero catiônico íon-disparável por
5 copolimerização em solução de um ou mais monômeros catiônicos com
funcionalidade vinílica, um ou mais de monômeros vinílicos insolúveis
em água ou hidrofóbicos com cadeias laterais alquila até 4 carbonos de
comprimento e, opcionalmente, uma quantidade menor de um ou mais
monômeros vinílicos com grupos alquila linear ou ramificado maiores
10 do que 4 carbonos, hidróxi alquila, polioxialquilenos ou outros grupos
funcionais. A polimerização em solução é efetuada por polimerização
com radical livre numa mistura de um solvente orgânico tal como
acetona e água. Após a polimerização estar completa, o solvente
orgânico é, de preferência, removido por um processo contínuo. O
15 processo contínuo é preferivelmente efetuado usando um sistema de
evaporador de placas.