



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

(11) PI 0703508-0 B1

(22) Data do Depósito: 17/08/2007

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



(54) Título: COMPOSIÇÃO AQUOSA DE COPOLÍMEROS ANFIFÍLICOS EM EMULSÃO, E, MÉTODO PARA PRODUZIR COPOLÍMERO EM EMULSÃO, ANFIFÍLICO

(51) Int.Cl.: C08F 2/22; C08F 2/38; C08F 220/06; C08F 220/18; C08F 4/40

(52) CPC: C08F 2/22, C08F 2/38, C08F 220/06, C08F 220/18, C08F 4/40

(30) Prioridade Unionista: 31/08/2006 US 60/841,349

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

(72) Inventor(es): SHANG-JAW CHIOU; ARI K. KAR; ROBERT F. DOUGHERTY

“COMPOSIÇÃO AQUOSA DE COPOLÍMEROS ANFIFÍLICOS EM EMULSÃO, E, MÉTODO PARA PRODUZIR COPOLÍMERO EM EMULSÃO, ANFIFÍLICO”

5 A presente invenção está relacionada a copolímeros em emulsão aquosa, anfifílicos, com alto teor de sólidos e baixa viscosidade, e a métodos para produzir os mesmos usando um componente agente de transferência de cadeia misto. Mais particularmente, a presente invenção está relacionada a copolímeros em emulsão aquosa anfifílicos possuindo um ou mais copolímeros em fase aquosa compreendendo um radical de um ou mais
10 agentes de transferência de cadeia hidrofílicos e um radical de um ou mais agentes de transferência de cadeia hidrofóbicos, bem como a métodos para produzir os mesmos.

As redes de copolímeros anfifílicos conhecidas podem conter quantidades de monômero hidrofílico acima de 10% em peso, com base no
15 peso dos monômeros usados para produzir o copolímero. Essas redes de copolímeros anfifílicos podem proporcionar problemas de viscosidade excessiva ou descontrolada, durante ou em seguida à polimerização em meio aquoso, tornando os mesmos difíceis ou mesmos impossíveis de manusear. A polimerização de polímeros anfifílicos apresenta dificuldades adicionais. Por
20 exemplo, um agente de transferência de cadeia hidrofóbico vai tender a não se misturar bem com os monômeros hidrofílicos. O resultado é um controle ruim da cinética da polimerização, baixa conversão, e controle ineficiente do peso molecular das cadeias em crescimento do polímero, dentro da fase aquosa. A perda do controle do peso molecular pode levar a uma perda das propriedades
25 de desempenho, a custos elevados para controle da qualidade e/ou aspectos de segurança.

No passado os fabricantes de copolímeros anfifílicos recorreram à polimerização em solução ou com co-solvente para produzir copolímeros com baixos teores de sólidos, para evitar problemas com
30 viscosidade excessiva ou descontrolada. A polimerização em solução ou co-

solvente resulta em copolímeros aleatórios aos quais faltam as propriedades de desempenho necessárias para permitir seu uso em aplicações, como por exemplo, na forma de espessantes, compatibilizantes, ou em composições para cuidados pessoais, e.g., como condicionadores para cabelos. Além disso, cada polimerização em solução ou co-solvente requer o uso de compostos orgânicos voláteis (VOC's) em quantidades que são indesejáveis do ponto de vista ambiental, de saúde e segurança, e cujo uso poderá ser proibido em muitos países. Ainda mais, esses polímeros com baixo teor de sólidos contêm muito líquido, são caros para transportar e armazenar, e precisam ser secados antes ou quando em uso.

A Patente U.S. No. 6869996, para Krajnik et al., divulga copolímeros aquosos que possuem grupos pós-reticulação, e subespécies dos quais sendo divulgadas para uso como dispersantes, e subespécies dos quais sendo divulgadas para uso como espessantes em associação. No entanto, aos copolímeros ali divulgados, falta uma cadeia suficientemente hidrofóbica, ou segmento, para proporcionar propriedades desejáveis de espessamento, dispersão ou resistência à água, sem a incorporação de um oneroso macro-monômero contendo grupo hidrofóbico. Em consequência, os próprios copolímeros são complexos e possuem uma morfologia imprevisível; e mais, os métodos usados para produzir esses polímeros são complexos e caros, e incluem uma pré-polimerização para produzir um macro-monômero, e.g., a partir de um isocianato e um componente poliol. Além disso, os macro-monômeros, mostrados nos exemplos de Krajnik et al., compreendem alquilfenóis alcoxilados, tais como nonilfenóis etoxilados, que são conhecidos ou suspeitos carcinogênicos e apresentam outras preocupações no que diz respeito ao ambiente, à saúde e disposições legais.

Em consequência, os presentes inventores procuraram resolver os problema de ser proporcionado um copolímero anfifílico aquoso, estável no armazenamento e possuindo uma viscosidade controlada, um elevado

conteúdo de sólidos, uma alta proporção de grupos hidrofílicos, e uma cadeia hidrofóbica definida, ou segmento.

10

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De acordo com a presente invenção, as composições aquosas de copolímeros anfífilicos em emulsão compreendem um líquido aquoso e um copolímero que possui um ou mais copolímeros de fase aquosa, um radical de um ou mais agentes de transferência de cadeia hidrofílicos, e um radical de um ou mais agentes de transferência de cadeia hidrofóbicos, o copolímero compreendendo o produto da reação de um componente monômero com (i) de 20 a 80% em peso de um ou mais monômeros contendo grupo hidrofílico, selecionados de ácido carboxílico etilenicamente insaturado, (met)acrilamida, (met)acrilato de função amina, hidroxialquil (met)acrilato, (met)acrilato de função ácido contendo fósforo, (met)acrilato (poli)alcoxilado, (met)acrilato de função ácido sulfônico, (met)acrilamida metilpropano sulfonato, alquil vinil éter, vinil fosfonato, vinil sulfonato, vinil pirrolidona, vinil caprolactama, vinil amina e vinilimidazol, com (ii) de acima de 20 a 80% em peso de um ou mais monômeros etilenicamente insaturados copolimerizáveis, selecionados de C₃ a C₇ (ciclo)alquil (met)acrilato, C₈ a C₃₀ (ciclo)alquil (met)acrilato, vinil éster, pré-polímero de olefina contendo grupo vinil, monoalquil (met)acrilamida, N,N-dialquil (met)acrilamida, estireno, e α -metil estireno, todas as quantidades de monômero baseadas no peso total do componente monômero, onde, quando os um ou mais monômeros etilenicamente insaturados copolimerizáveis são C₈ a C₃₀ alquil (met)acrilato, a proporção desse monômero varia de acima de 50% em peso até, e incluindo, 80% em peso, com base no peso total do componente monômero, e mais, onde e quando o monômero etilenicamente insaturado copolimerizável é um cicloalquil (met)acrilato, a proporção dos um ou mais monômeros contendo grupo hidrofílico é de 25% em peso ou mais, com base no peso total do componente monômero.

O ácido acrílico é o monômero contendo grupo hidrofílico preferido. De preferência, o monômero etilenicamente insaturado copolimerizável é selecionado de butil acrilato, etilhexil (met)acrilato, lauril (met)acrilato, isobornil (met)acrilato, cetileicosil metacrilato, misturas de quaisquer destes com estireno, ou as misturas de quaisquer destes com α -metil estireno.

As composições aquosas de copolímero anfifílico em emulsão podem compreender ainda um ou mais compostos orgânicos macromoleculares possuindo uma cavidade hidrofóbica, tal como ciclodextrina.

Além disso, de acordo com a presente invenção, os métodos para produzir copolímeros em emulsão anfifílicos com baixa viscosidade e alto teor de sólidos, compreendem

proporcionar um líquido aquoso,

proporcionar o componente monômero de (i) e (ii), onde,

quando um ou mais monômeros etilenicamente insaturados copolimerizáveis compreendem C_8 a C_{30} alquil (met)acrilato, a proporção desse monômero varia de acima de 50% até, e incluindo, 80% em peso, com base no peso total do componente monômero, e mais, onde e quando, o monômero etilenicamente insaturado copolimerizável é um cicloalquil (met)acrilato, a proporção dos um ou mais monômeros contendo grupo hidrofílico é de 25% ou mais, com base no peso total do componente monômero;

proporcionar um componente agente de transferência de cadeia misto que compreende um ou mais agentes de transferência de cadeia hidrofóbicos e um ou mais agentes de transferência de cadeia hidrofílicos,

proporcionar um componente catalisador ou iniciador,

proporcionar um componente tensoativo ou emulsificante,

combinar os ditos componentes para formar uma mistura de reação na qual o dito componente catalisador ou iniciador e o dito agente de transferência de cadeia hidrofílico não ficam em contato um com o outro até

que a copolimerização tenha início, e

copolimerizar em emulsão aquosa a mistura de reação para formar um copolímero de emulsão compreendendo um ou mais copolímeros em fase aquosa.

12

5 De preferência, combinar os componentes compreende alimentar, independentemente, no líquido aquoso, o componente agente de transferência de cadeia misto, e o componente catalisador ou iniciador, durante a combinação dos componentes para formar a mistura de reação. Cada componente poderá compreender uma pré-dispersão que compreende o
10 próprio componente, e.g., o componente agente de transferência de cadeia misto, uma parte do líquido aquoso, e um componente tensoativo ou emulsificante.

O monômero etilenicamente insaturado copolimerizável poderá ser complexado com um ou mais composto orgânico macro-molecular possuindo uma cavidade hidrofóbica, tal como ciclodextrina.

15 De preferência, copolimerizar em emulsão compreende copolimerizar em uma etapa o componente monômero para produzir um copolímero linear.

Todas as faixas citadas são inclusivas e combináveis. Por exemplo, um tamanho médio de partícula de 1,3 ou mais, por exemplo, 1,5 μm ou mais, e que poderá ser de 4,5 μm ou menos, ou 4,0 μm ou menos, deverá incluir faixas de 1,3 μm ou mais até 4,5 μm ou menos, 1,5 μm ou mais até 4,5 μm ou menos, 1,5 μm ou mais até 4,3 μm ou menos, e de 1,3 μm ou mais até 4,3 μm ou menos.

25 A menos que de outra forma indicado, todas as unidades de temperatura e pressão são de temperatura e pressão padrão (STP).

Todas as frases compreendendo parêntesis designam que a matéria incluída entre parêntesis pode estar ou não ausente. Por exemplo, a frase “(met)acrilato” inclui, em alternativa, acrilato e metacrilato.

Conforme aqui usado, o termo “líquido aquoso” significa água ou uma mistura aquosa de solvente contendo água e solvente miscível com água e na qual a quantidade de solvente miscível com água é de 5% em peso ou menos, com base no peso total da mistura aquosa de solvente.

5 Conforme aqui usado, a menos que de outra forma indicado, o termo “tamanho médio de partícula” significa o tamanho da partícula conforme determinado por espalhamento de luz usando um instrumento BI-90 Plus, da Brookfield Instrument Company, de Middleboro, Massachusetts.

10 Conforme aqui usado, o termo “componente” significa uma composição compreendendo um ingrediente especificado. Por exemplo, um componente iniciador pode ser simplesmente um iniciador, ou poderá compreender uma pré-dispersão do iniciador de, iniciador, líquido aquoso e emulsificante ou tensoativo.

15 Conforme aqui usado, o termo “alimentando independentemente” inclui alimentar cada componente na sua própria razão de alimentação a uma corrente de introdução ou a um vaso de reação, a montante, no mesmo ponto, ou a jusante, da entrada de alimentação de outro componente, e iniciando ao mesmo tempo ou em tempos diferentes.

20 Conforme aqui usado, o termo “(met)acrilato” significa acrilato, metacrilato, e misturas dos mesmos, e o termo “(met)acrílico” usado aqui significa acrílico, metacrílico, e misturas dos mesmos.

25 Conforme aqui usado, a menos que de outra forma indicado, a frase “peso molecular” se refere ao peso molecular ponderal médio conforme medido por cromatografia de permeação em gel (GPC) contra um padrão de ácido poliacrílico (PAA) de um copolímero que é hidrolisado em KOH.

Conforme aqui usado, a temperatura de transição vítrea (T_g) de qualquer polímero poderá ser calculada como descrito por Fox no, Bull. Amer. Physics Soc., 1, 3, página 123 (1956). A T_g pode ser medida também experimentalmente com o uso de calorimetria diferencial de varredura (razão

de aquecimento de 20°C por minuto, T_g obtida no ponto intermediário do pico de inflexão). A menos que de outra forma indicado, a T_g estabelecida, conforme aqui usada, se refere à T_g calculada.

Conforme aqui usado, a frase “% em peso” significa por cento em peso.

Os métodos da presente invenção são conduzidos em um líquido aquoso para proporcionar copolímeros em bloco ou segmentados, anfífilicos. Os métodos da presente invenção podem ser usados para proporcionar copolímeros anfífilicos estáveis na armazenagem, em especial em aplicações onde as composições possuem um conteúdo “alto de sólidos”, de 30 a 85% em peso, como por exemplo, 50% em peso ou mais. Essas composições podem ser transportadas na forma de concentrados e diluídas no local de utilização. Além disso, os métodos da presente invenção permitem uma copolimerização aquosa controlada de monômeros hidrofílicos e monômeros possuindo uma solubilidade em água muito baixa, tal como um C_8 a C_{30} (ciclo)alquil (met)acrilato.

Os copolímeros em emulsão anfífilicos resultantes compreendem um ou mais copolímeros em fase aquosa onde a proporção da porção hidrofílica dos copolímeros varia de fase para fase, i.e., da fase dispersada para a fase aquosa. Quando 20% em peso ou mais de radicais do monômero hidrofílico polimerizado está presente no copolímero, o produto da copolimerização compreende pelo menos um copolímero na fase aquosa, bem como pelo menos um copolímero na fase dispersada. Por exemplo, os copolímeros em emulsão da presente invenção poderão compreender uma distribuição de copolímeros possuindo um gradiente de concentração de grupos hidrofílicos, o gradiente variando de copolímeros compreendendo muito pouco do produto da polimerização de monômeros hidrofóbicos na fase aquosa até copolímeros compreendendo muito pouco do produto da polimerização de monômeros hidrofílicos na fase dispersada. A mistura assim

15 obtida poderá ser auto-compatibilizante e/ou auto-dispersante. A viscosidade do copolímero em emulsão produto é surpreendentemente baixa para composições com alto teor de sólidos, e a composição de copolímeros em emulsão é surpreendentemente estável na armazenagem.

5 A mistura de reação compreende água, um ou mais monômeros contendo grupos hidrofílicos, um ou mais monômeros etilenicamente insaturados, um ou mais agentes de transferência de cadeia hidrofóbicos, um ou mais agentes de transferência de cadeia hidrofílicos, um ou mais tensoativos ou emulsificantes, e um ou mais iniciadores ou catalisadores.

10 A mistura de reação compreende menos de 5% em peso de qualquer solvente orgânico, com base no peso total da água e do solvente. De preferência, o meio de reação consiste essencialmente de água. Caso mais de 5% em peso de solvente orgânico seja incluído no líquido aquoso, irá resultar em somente uma repartição inadequada da fase contínua (hidrofílica) e da fase dispersada, produzindo desta forma copolímeros possuindo uma viscosidade instável, estabilidade na armazenagem inadequada, ou falta de uma morfologia em blocos ou segmentada bem definida. A retenção de uma bem resolvida repartição de fases em emulsão permite a formação do

15 gradiente de concentração de grupos hidrofílicos característico dos copolímeros da invenção. Além disso, a retenção dessa repartição de fases permite o controle da viscosidade observado na presente invenção.

20 De acordo com a presente invenção, os monômeros muito hidrofílicos proporcionam a melhor repartição de fases em emulsão e produzem os mais estáveis, bem definidos, blocos poliméricos hidrofílicos, ou segmentos.

Um ou mais monômeros contendo grupos hidrofílicos podem ser selecionados de ácido (met)acrílico, ácido carboxílico etilenicamente insaturado, tal como o ácido maleico ou o anidrido, ou ácido itacônico,

(met)acrilamida, monoalquil (met)acrilamida, N,N'-dialquil (met)acrilamida, (met)acrilato de função amina, tais como aminopropil metacrilato e dimetilamino etil metacrilato, hidroxialquil (met)acrilato, tal como hidroxietil metacrilato, (met)acrilato de função ácido contendo fósforo, (poli)alcoxilado (met)acrilato, (met)acrilato de função ácido sulfônico, (met)acrilamida metilpropano sulfonato, alquil vinil éter, vinil fosfonato, vinil sulfonato, vinil pirrolidona, vinil caprolactama, vinil amina e vinilimidazol. De preferência, o monômero contendo grupo hidrofílico é ácido acrílico, hidroxialquil (met)acrilato, (met)acrilato de função amina, ou misturas dos mesmos. De modo mais preferido, o monômero contendo grupo hidrofílico é um monômero único selecionado de ácido acrílico, hidroxialquil (met)acrilato e (met)acrilato de função amina.

As quantidades dos um ou mais monômeros contendo grupos hidrofílicos podem variar de 20% em peso ou mais, com base no peso total do componente monômero, de preferência acima de 20% em peso, ou 25% em peso ou mais, e podem variar até 80% em peso de todos os monômeros, ou até 65% em peso, de preferência até 50% em peso, ou, mais preferido, até 40% em peso.

Os monômeros etilenicamente não saturados copolimerizáveis podem ser selecionados de um ou mais C₃ a C₇ (ciclo)alquil (met)acrilato, C₈ a C₃₀ (ciclo)alquil (met)acrilato, vinil éster, pré-polímero de olefina contendo grupo vinil, tal como pré-polímeros etileno-estireno, monoalquil (met)acrilamida, tais como C₆ a C₃₀ alquil (met)acrilamida, N,N'-dialquil (met)acrilamida, estireno, e α -metil estireno, e uma mistura dos mesmos. De preferência, o monômero etilenicamente insaturado copolimerizável poderá ser selecionado de butil (met)acrilato, etilhexil (met)acrilato, cetil (met)acrilato, eicosil (met)acrilato, lauril (met)acrilato, estearil (met)acrilato, isobornil (met)acrilato, estireno, e qualquer mistura dos mesmos. Para proporcionar propriedades desejáveis de resistência à água e maciez, quando

os C_8 a C_{30} (ciclo)alquil (met)acrilatos são usados, eles são usados, de preferência, em quantidades que excedem 50% em peso de todos os monômeros usados para produzir o copolímero. Uma mistura preferida de monômero etilenicamente insaturado copolimerizável é cetil-eicosil metacrilato, que compreende de preferência uma mistura de 48-55% em peso de C_{16} alquil metacrilato, 26 a 35% em peso de C_{18} alquil metacrilato, e 9 a 12% em peso de C_{20} alquil metacrilato.

Até 5% em peso de metil metacrilato ou etil metacrilato pode ser adicionado, com base no peso total do componente monômero.

Monômeros reticuladores podem ser ou não usados. De preferência os reticuladores são usados em quantidades de até 5% em peso, com base no peso total do componente monômero. Os reticuladores apropriados poderão incluir divinil benzeno, alil metacrilato, metileno bis acrilamida, e glicol di(met)acrilatos.

Ilustrativos de agentes de transferência de cadeia substancialmente hidrofílicos são os alquil mercaptanos, mercaptoalcanóis e ácidos alil ou aril mercaptocarboxílicos, tais como metil mercaptano, etil mercaptano, n-butil mercaptano, t-butil mercaptano, ácido mercaptoacético, mercaptoetanol, mercaptopropanol, mercaptobutanol, 3-mercaptopol-1,2-propanodiol, 2-metil-2-propanotiol, 1-tioglicerol, ácido mercaptoacético, metil 3-mercaptopropionato (MMP), ácido mercaptopropiônico, ácido tioglicólico, ácido tiomálico, ácido tiomalônico, ácido tioadípico, ácido 2-mercaptoetano sulfônico; halogenetos, tais como bromofórmio e clorofórmio, oxoácidos mais baixos e sais dos mesmos, tal como ácido fosforoso, ácido hipofosforoso e sais dos mesmos, tais como hipofosfito de sódio ou hipofosfito de potássio, ácido sulfuroso, sulfito de hidrogênio, ácido ditionoso, ácido metabissulfuroso e sais dos mesmos, tais como sulfito de sódio, hidrogênio sulfito de sódio, ditionito de sódio, metadissulfito de sódio, sulfito de potássio, hidrogênio sulfito de potássio, ditionito de sódio, e

metadissulfito de potássio; e misturas dos mesmos. De preferência o agente de transferência de cadeia hidrofílico compreende o ácido 3-mercaptopropiônico.

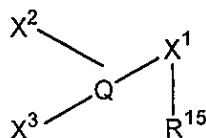
Ilustrativos dos agentes de transferência de cadeia substancialmente hidrofóbicos incluem, por exemplo, n-dodecil mercaptano (n-DDM), t-dodecil mercaptano (dodecanotiol), decil mercaptano, octil mercaptanos, benzil mercaptano, fenil mercaptano, ciclo-hexil mercaptano, pentaeritritol, tetramercaptopropionato, hexadecil mercaptano, octildecil mercaptano, tetradecil mercaptano, n-butil 3-mercaptopropionato (BMP) e 2-etilhexil-3-mercaptopropionato, halogenetos tais como tetracloreto de carbono, tetrabromocarbono, metileno cloreto e bromotricloroetano; e misturas dos mesmos. De preferência, o agente de transferência de cadeia hidrofóbico compreende n-DDM.

As quantidades apropriadas de agente de transferência de cadeia hidrofílico poderão variar de 0,05 a 1,75% em peso, com base no peso total da mistura de reação, sendo de preferência de 0,15% em peso ou mais, ou, mais preferido, 0,25% em peso ou mais. As quantidades poderão variar, de preferência, tão altas como 0,6% em peso ou, mais preferido, até 0,6% em peso. O uso de mais de 1,75% em peso de agente de transferência de cadeia hidrofílico, com base no peso total da mistura de reação, pode interferir na cinética da reação, como por exemplo, o agente de transferência de cadeia hidrofílico pode reagir com o iniciador. O uso de menos de 0,05% em peso de um agente de transferência de cadeia hidrofílico vai resultar em pouco controle do peso molecular do (co)polímero em fase aquosa, resultando por sua vez em polímeros possuindo uma viscosidade elevada durante o processo, ou final, e deficiências de desempenho.

As quantidades totais de agente de transferência de cadeia poderão variar de 1,0 a 10,0% em peso, com base no peso total da mistura de reação, sendo de preferência de 3,0% em peso ou mais, ou, mais preferido, 4,0% em peso ou mais. As quantidades poderão variar de preferência até tão

altas como 6,0% em peso, sendo mais preferido, até 5,0% em peso. O uso de mais de 9,95% em peso de agente de transferência de cadeia hidrofóbico pode causar problemas de conversão, níveis elevados de monômero não-reagido, problemas de desempenho, e ou problemas de odor.

5 Os iniciadores e catalisadores úteis nos métodos da presente invenção poderão compreender iniciadores e catalisadores de polimerização térmicos ou redox, conhecidos. De preferência, os catalisadores compreendem um par redox solúvel em água, tal como persulfatos, como por exemplo, persulfato de amônio e bissulfito de sódio. Para grupo vinil de
10 copolimerização, e.g., estireno, contendo pré-polímeros de olefina como o monômero etilenicamente insaturado copolimerizável, os catalisadores apropriados poderão compreender um ativador de alumínio misturado com um catalisador metálico compreendendo um centro de metal, M selecionado de Ni e Pd, complexado com pelo menos um ligante, onde o pelo menos um
15 ligante possui uma estrutura de acordo com a fórmula a seguir.



onde, X^1 , X^2 e X^3 são, independentemente, selecionados de um grupo hidrocarbíl, um grupo hidrocarbíl aromático e derivados dos mesmos; e mais, onde Q é selecionado de fósforo, arsênio, nitrogênio e antimônio; ainda mais, onde R^{15} é selecionado de $-\text{SO}_3$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{18})$, $-\text{CO}_2$, $-\text{PO}_3$, $-\text{AsO}_3$, $-\text{SiO}_2$,
20 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}$; e ainda mais, onde R^{18} é selecionado de, hidrogênio, um halogênio, um grupo hidrocarbíl, um grupo hidrocarbíl aromático e um grupo hidrocarbíl substituído. De preferência, X^1 , X^2 e X^3 são grupos hidrocarbíl aromáticos e derivados dos mesmos, tais como benzil, fenil e anisol; de modo mais preferido, X^1 , X^2 e X^3 são grupos hidrocarbíl aromáticos e derivados dos
25 mesmos, e R^{15} é selecionado de $-\text{SO}_2$ e $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{18})$. Olefinas e monômeros de vinil são copolimerizados em solvente para produzir um pré-polímero de olefina contendo grupo vinil, seguido de remoção do solvente previamente à

incorporação na mistura de reação em emulsão aquosa.

Promotores de catalisador poderão ser usados para acelerar as razões de reação. Os promotores apropriados poderão compreender metais de transição ou sais de metais de transição, tal como sulfato de ferro. Os promotores são usados tipicamente em quantidades de ppm, mas poderão ser usados em quantidades de 0,01% em peso ou mais, e até 1,0% em peso, ou até 0,2% em peso, ou até 0,1% em peso, todos os percentuais em peso com base no peso total do componente monômero.

O componente tensoativo ou emulsificante auxilia a conferir estabilidade à mistura aquosa de reação, a qualquer componente da mesma, e ao copolímero em emulsão produto. Os tensoativos ou emulsificantes apropriados poderão compreender um ou mais tensoativos ou emulsificantes catiônicos, aniônicos ou não-iônicos, de preferência tensoativos ou emulsificantes aniônicos, sendo mais preferido lauril sulfato de sódio, dodecilbenzeno sulfonato de sódio, éteres de álcoois graxos, sulfatos de éter de álcool graxo, e poliéter sulfossuccinatos. As quantidades apropriadas do componente tensoativo ou emulsificante poderão variar de 0,1% em peso ou mais, e até 6% em peso, sendo de preferência de 1 a 2% em peso, sendo todos os percentuais baseados no peso total do componente monômero. Os copolímeros em emulsão desta invenção podem ser também tensoativos e auto-dispersantes, de tal modo que eles poderão ser polimerizados via polimerização aquosa sem emulsificantes ou tensoativos, na presença de arrasto.

Um ou mais de ciclodextrina, um derivado de ciclodextrina, cicloinulo-hexose, cicloinulo-heptose, cicloinulooctose, calixareno e cavitando poderão ser usados para formar um complexo com o monômero etilenicamente insaturado copolimerizável, ou CTA, auxiliando assim na transferência do monômero hidrofóbico ou CTA, e.g., lauril metacrilato, cetil metacrilato ou n-dodecilmercaptano, para a emulsão aquosa, durante a

polimerização, e acentuando ainda o controle da viscosidade nas emulsões aquosas do copolímero. As ciclodextrinas são preferidas. As ciclodextrinas apropriadas poderão compreender metil- α -ciclodextrina, α -ciclodextrina, β -ciclodextrina, γ -ciclodextrina, ciclodextrina etoxilada, ciclodextrina propoxilada, metil- β -ciclodextrina, e misturas das mesmas. As quantidades apropriadas da ciclodextrina poderão variar até 10% em peso, ou até 5% em peso, ou 0,1% em peso ou mais, de preferência até 4% ou, de preferência, 0,5% em peso ou mais, todos os percentuais em peso sendo baseados no peso total do copolímero anfifílico.

10 Nos métodos da presente invenção, a proporção do componente agente de transferência de cadeia misto, do componente monômero, e do componente catalisador ou iniciador, permanece balanceada por toda a polimerização. A mistura de reação poderá ser formada combinando qualquer dos ingredientes em qualquer ordem, desde que o

15 componente agente de transferência de cadeia hidrofílico e o componente catalisador ou iniciador não entrem em contato um com o outro até que a copolimerização venha a ter início, e.g., no reator. Os agentes de transferência de cadeia hidrofílicos poderão, em determinadas condições, e em especial em

20 níveis acima de 0,1% em peso, com base no peso de todos os componentes na mistura de reação, reagir com, e esgotar, os iniciadores, tal como o persulfato de amônio. O resultado é um controle ruim da cinética da polimerização, baixa conversão, e controle ineficaz do peso molecular das cadeias em crescimento no polímero, dentro de uma partícula em emulsão. A perda do controle do peso molecular pode levar a uma perda das propriedades de

25 desempenho. Em conseqüência, o agente de transferência de cadeia hidrofílico não deverá entrar em contato com o catalisador ou o iniciador previamente à sua adição ao reator. Por exemplo, o componente agente de transferência de cadeia hidrofílico e o componente catalisador ou iniciador podem ser introduzidos no reator por meio de alimentações separadas, ou um

deles, mas não o outro, poderá ser incorporado na fase dispersada de uma emulsão, e.g., por meio de pré-dispersão com um ou mais monômeros; os componentes da mistura de reação, exceto um dos componentes catalisador ou iniciador ou o componente agente de transferência de cadeia hidrofílico poderão ser dispersados juntos de uma só vez, e o componente catalisador ou iniciador ou o componente agente de transferência de cadeia hidrofílico poderá ser alimentado ali; e cada um do componente monômero, do componente catalisador ou iniciador ou o componente agente de transferência de cadeia misto poderá ser dispersado no tensoativo ou emulsificante aquoso para formar, respectivamente, uma pré-dispersão do componente monômero, uma pré-dispersão do componente iniciador e uma pré-dispersão do agente de transferência de cadeia misto, e qualquer uma ou todas as pré-dispersões poderão ser misturadas ou dispersadas juntas, em qualquer ordem, no vaso de reação ou em uma entrada dele.

Em outras formas de realização, dos métodos de copolimerização, a combinação dos componentes compreende alimentar de forma independente, a um reator, cada um de, o componente monômero, o componente agente de transferência de cadeia misto, o componente catalisador ou iniciador, e o componente tensoativo ou emulsificante, e misturar para formar uma mistura de reação. De modo alternativo, uma pré-dispersão do componente agente de transferência de cadeia misto pode ser alimentada independentemente à mistura de reação em uma corrente de entrada ou logo a montante de um dispositivo de mistura em-linha, ou em um vaso de reação.

Em outra forma de realização, mais simples, todos os componentes da mistura aquosa de reação, exceto o componente agente de transferência de cadeia misto, são combinados, seguido da alimentação, ao vaso de reação, do componente agente de transferência de cadeia misto, remanescente.

Em uma forma de realização, para controle do tamanho de partícula do copolímero em emulsão, até 20% em peso, de preferência até 10% em peso, do total da quantidade do componente tensoativo ou emulsificante usada, é adicionado, com água, ao vaso de reação, antes de alimentar qualquer dos componentes.

Para maximizar a eficiência da copolimerização e a produção, o tensoativo aquoso é carregado ao vaso de reação, seguido pelo início da alimentação do componente catalisador ou iniciador ao mesmo, e, em seguida, após de 1 a 10 minutos, uma única alimentação da mistura de reação, i.e., misturados o componente agente de transferência de cadeia misto, o componente tensoativo ou emulsificante, e o componente monômero, dispersados em-linha e adicionados a um vaso de reação para início da copolimerização. De preferência, um sal promotor do catalisador e um ácido, e.g., ferro e ácido acético, são adicionados ao vaso de reação que contém o componente aquoso tensoativo ou emulsificante, seguido pelo início da alimentação dos componentes, iniciador ou catalisador redox, monômero, e agente de transferência de cadeia misto, e qualquer tensoativo ou emulsificante remanescente, ao vaso de reação

Os dispositivos de alimentação apropriados poderão compreender qualquer corrente de introdução que possua um dispositivo de mistura em-linha, tal como um emulsificador em-linha, sonicador em-linha, homogeneizador em-linha, um te de mistura, misturador estático em-linha, ou uma combinação de quaisquer destes. Além disso, os dispositivos de alimentação apropriados compreendem qualquer entrada direta a um vaso de mistura, i.e., um vaso equipado com um dispositivo para mistura, tal como um emulsificador, sonicador, homogeneizador, impelidor, ou quaisquer combinações dos mesmos. O vaso de mistura poderá possuir uma alimentação que leva para um local de reação apropriado, recipiente ou vaso, ou o vaso de mistura poderá constituir o próprio vaso de reação. A mistura dos

componentes da mistura de reação, excluindo um dos componentes, iniciador ou catalisador, ou o agente de transferência de cadeia misto, em um misturador em-linha, sonicador, emulsificador ou homogeneizador, e alimentando o componente remanescente ao reator, é preferido.

5 Os métodos úteis para polimerização em emulsão aquosa incluem ou a polimerização por adição ou polimerização de olefina na presença de ambos, o agente de transferência de cadeia hidrofílico e o agente de transferência de cadeia hidrofóbico, sendo de preferência a polimerização por adição. A polimerização por adição gradual é o método mais preferido. A polimerização em uma só etapa poderá ser usada para geração de mais copolímeros lineares. Os monômeros podem ser adicionados também em dois ou mais estágios, para criar polímeros de múltiplos estágios.

15 Os copolímeros anfífilicos em emulsão aquosa poderão compreender copolímeros em dois estágios ou em múltiplos estágios, tais como polímeros núcleo-casca ou multilobais. Esses polímeros podem ser produzidos alimentando o monômero etilenicamente insaturado copolimerizável e o monômero contendo grupo hidrofílico em diversas razões e tempos, durante a copolimerização. Por exemplo, polímeros telequélcos possuindo blocos ou segmentos podem ser produzidos pela alimentação do monômero contendo grupo hidrofílico, e.g., um monômero ácido, para formar um (co)polímero (A) rico, ácido, em fase aquosa, seguido pela alimentação e copolimerização de um monômero (B) rico hidrófobo, para formar um copolímero segmentado A-B, que pode ser reagido com outro copolímero A-B similar para produzir copolímeros A-B-A ou B-A-B, úteis como

20

25 espessantes em associação.

O vaso de reação não é crítico, desde que ele possa suportar as condições de copolimerização da presente invenção. Materiais resistentes à corrosão, tais como vidro, materiais revestidos com vidro ou aço inoxidável, podem ser usados. Os locais de reação apropriados poderão incluir reatores ou

vasos, ou aparelhos contínuos de polimerização, tais como vasos tubulares, e vasos contidos em trocadores de calor.

As temperaturas e pressões para a reação de polimerização não são críticas e poderão ser determinadas pelo profissional com especialização normal, e dependem do componente monômero selecionado. Os exemplos de temperaturas de reação variam de 35 a 95°C, como por exemplo, 75°C ou acima. Os tempos da reação de copolimerização poderão variar de 1 a 24 horas, ou mais, sendo de preferência de 6 horas ou menos, ou, de modo mais preferido, de 2 a 4 horas.

A copolimerização deverá ser conduzida na ausência de oxigênio, para evitar consumo do catalisador, resfriamento radical, etc., sendo de preferência em uma atmosfera de nitrogênio gasoso e/ou em vácuo parcial.

Durante a copolimerização dos monômeros contendo grupo hidrofílico, ácidos, as cadeias copoliméricas são, de preferência, não neutralizadas. A neutralização em processo dos copolímeros poderá levar a uma viscosidade descontrolada, desvantagens no desempenho ou poderá vir a prejudicar a estabilidade na armazenagem. No entanto, os copolímeros poderão ser neutralizados após a polimerização ou imediatamente antes do uso, tal como, por exemplo, até 40% dos grupos ácido no copolímero serem neutralizados.

Os pesos moleculares apropriados do copolímero em emulsão anfifílico da presente invenção são de 2000 ou acima, ou 5000 ou acima, e até 1000000 ou mais, sendo de preferência de 200000 ou menos, e mais preferido de 60000 ou menos. Os pesos moleculares do copolímero apropriados variam de 10000 ou mais, 15000 ou mais, e de preferência 30000 ou mais.

O conteúdo de sólidos do produto da polimerização do copolímero em emulsão aquosa, anfifílico, poderá variar de 20% em peso, com base no peso total das composições, até 85% em peso, e, de preferência, 30% em peso ou mais, ou, mais preferido, 50% em peso ou mais. Para

auxiliar a controlar a viscosidade dos copolímeros em emulsão aquosa, anfífilicos, em especial quando os conteúdos de sólidos estão acima de 50% em peso, esses copolímeros são, de preferência, não neutralizados. Quando as aplicações requerem neutralização, esses copolímeros. De modo alternativo, o produto pode ser secado para formar um pó, por exemplo, por secagem por atomização e poderá ser neutralizado após a polimerização ou imediatamente antes da utilização.

Os copolímeros em emulsão anfífilicos da presente invenção poderão ser usados como espessantes, modificadores de reologia, dispersantes, lubrificantes, compatibilizantes, estabilizantes, aglutinantes, adesivos e formadores de filme, em diversos usos.

Os espessantes encontram uso em revestimentos de látex, lamas para perfuração e cosméticos. Por exemplo, os revestimentos de látex, úteis como revestimentos de secagem rápida, podem compreender um ou mais aglutinantes de látex selecionados de acrílico, estireno ou vinil, e.g., vinil acetato ou vinilamina, e até 10% em volume de um ou mais espessantes produzidos dos copolímeros em emulsão anfífilicos da presente invenção.

Como espessantes e modificadores de reologia, os copolímeros em emulsão aquosa, anfífilicos, poderão compreender dispersões de polímero expansível por álcali, encapsulado, (EASP's), e espessantes em associação, selecionados de emulsões solúveis em álcali (ou expansíveis) modificadas hidrofobicamente (HASE) e poliacrilamidas. De preferência, os espessantes compreendem copolímeros triblocos ou poliblocos $B-(A-B)_n$, onde B representa um bloco hidrofóbico ou segmento, e A representa um bloco hidrofílico ou segmento, e n é um número inteiro de 1 a 500.

Os EASPs compreendem um núcleo ácido expansível polimerizado de um ou mais monômeros contendo grupo hidrofílico, ácido, e, seqüencialmente um ou mais estágios de emulsões subseqüentes de monômero etilenicamente insaturado copolimerizável não-iônico

polimerizado para formar um polímero de proteção possuindo uma Tg de 50°C, ou abaixo, nas partículas de núcleo ácidas, onde o núcleo ácido fica expandido quando as partículas são submetidas a um polímero de proteção expansível básico aquoso.

5 Os polímeros HASE compreendem o produto da copolimerização de 20 a 60% em peso de pelo menos um ácido carboxílico monoetilenicamente insaturado, como o monômero contendo grupo hidrofílico, de 1 a 30% em peso de pelo menos um éster de ácido (met)acrílico de um grupo (poli)alcoxilado C₈ a C₃₀ alquil, alquilaril ou alquil
10 policíclico ou álcool hidrófobo complexo (ramificado) ou ramificações poli(alquilenó óxido) contendo complexo hidrófobo terminado com grupos hidrofóbicos alquil ou alquilaril, e o restante com um monômero etilenicamente insaturado copolimerizável, de preferência um C₃ a C₄ alquil (met)acrilato, opcionalmente com até 1% em peso de um monômero
15 reticulador, sendo todos os percentuais de monômeros baseados no peso total do componente monômero. Os polímeros HASE apropriados possuem um peso molecular de até 2500000. As porções ácidas do polímero HASE podem ser neutralizadas com amina ou álcali. Quando em uso, os polímeros HASE poderão ser misturados com tensoativos.

20 Os espessantes de poliacrilamida compreendem o copolímero produto da reação de, em peso, pelo menos 50% de acrilamida, 0,01 a 50% de uma C₆ a C₃₀ alquil N-substituída acrilamida, e, opcionalmente, até 49,99%, de outros monômeros vinil hidrofílicos, em especial, hidroxipropil acrilato, hidroxietil metacrilato, hidroxietil acrilato, ácido metacrílico, ácido acrílico e,
25 em especial, N-vinilpirrolidona.

Como compatibilizantes e estabilizantes, os copolímeros em emulsão aquosa, anfifílicos, poderão estabilizar ou compatibilizar combinações de polímeros ou composições contendo dois ou mais polímeros onde um polímero é hidrofílico e o outro é hidrofóbico. Nesses usos, até 20%

87

em peso de polímeros em emulsão aquosa anfifílicos poderá ser adicionado, com base no peso total dos (co)polímeros, sendo de preferência até 10% em peso.

Como material de limpeza doméstico, tal como detergentes para lavanderia, líquidos ou sólidos, os copolímeros em emulsão aquosa, anfifílicos, poderão compreender o ingrediente ativo. Por exemplo, um copolímero apropriado compreende o produto da reação de copolimerização de um componente monômero que compreende de 20 a 40% em peso, ou mais, de um monômero hidrofílico de função ácido ou amina, de 20 a 60% em peso de um monômero (met)acrilato (poli)alcoxilado, e de 35 a 65% em peso de um ou mais comonômeros hidrofóbicos, tal com um C₃ a C₄ alquil (met)acrilato.

Os copolímeros em emulsão aquosa, anfifílicos, poderão atuar como emulsificantes poliméricos tenso-ativos, proporcionar compatibilidade de formulação em sistemas de solvente hidrofóbicos ou hidrofílicos, e podem proporcionar propriedades únicas de tratamento da superfície sem qualquer acúmulo na superfície da pele ou do cabelo. Por exemplo, os copolímeros de emulsão podem atuar como emulsificantes em loções para cuidado da pele, umectantes, cremes, máscaras faciais, cosméticos coloridos e para lavagem do corpo; e proporcionar uma manutenção duradoura em produtos para cuidado dos cabelos, tais como xampus e condicionadores, produtos para penteado dos cabelos, pulverizações para cabelos, pulverizações em gel, penteados com gel, auxiliares para penteado, pomadas para cabelo e cera para cabelo. Os copolímeros em emulsão aquosa, anfifílicos, possuem um gradiente de concentração do grupo hidrofílico e são removíveis da pele e do cabelo, podem compatibilizar óleos para o corpo e água, e não são tóxicos. Um fixador para cabelos apropriado compreende como unidades copolimerizáveis, até 50% em peso de pelo menos um C₃ a C₈ monômero de ácido monocarboxílico monoetilenicamente insaturado, de 0 a 25% em peso

de pelo menos um C₄ a C₈ monômero ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado, tal como ácido maleico, até 70% em peso de um hidroxialquil (met)acrilato, e de 5 a 80% em peso de um C₃ a C₁₀ alquil (met)acrilato. O fixador para cabelo poderá ser neutralizado. Outro fixador para cabelo
5 apropriado compreende uma combinação de copolímeros em bloco ou segmentados compreendendo um ou mais copolímeros em emulsão aquosa, anfífilicos, onde um dos copolímeros possui uma Tg de 40°C a 150°C, e o outro possui uma Tg de 0°C a 35°C.

Além disso, os copolímeros em emulsão aquosa, anfífilicos,
10 encontram uso como aglutinantes para revestimentos e como formadores de filme, como por exemplo, em pavimentações ou tintas para marcação de tráfego em estradas de concreto, asfalto ou betuminosas, passadiços ou áreas de estacionamento e revestimentos para proteção de metais; massas para telhados e outros componentes de construções; e revestimentos para
15 argamassa, madeira, plásticos, tecidos não-tecidos e tecidos, e fibras, vidros, couro, ou papel. Em uma forma de realização esses revestimentos compreendem revestimentos de secagem rápida que possuem um conteúdo de sólidos na faixa de 50 por cento a 85% em peso da composição. Esses revestimentos podem ser tintas de secagem rápida compreendendo
20 aglutinantes de endurecimento rápido e, opcionalmente, compreendendo ainda um ou mais espessantes, e/ou um ou mais absorvedores, tais como uma resina troca-íons ou uma argila, na faixa de 0,01 a 90% em peso, de preferência até 70% em peso, e mais preferido até 30% em peso, com base no peso total do polímero de látex na tinta.

25 Em uma forma de realização, os copolímeros em emulsão aquosa, anfífilicos, de função poliamina ou amina pendente, possuindo uma Tg de -10°C ou mais, poderão atuar como aglutinantes para endurecimento rápido para revestimentos. Por exemplo, esses copolímeros podem ser selecionados de blocos de polímero de função poliamina, não-protonados ou

parcialmente protonados, ou segmentos, formados de um monômero contendo grupo hidrofílico contendo amina, tal como um vinilamina ou aminoalquil (met)acrilato, de preferência um secundário ou terciário amino (met)acrilato, e um bloco ou segmento formado de um monômero etilenicamente insaturado copolimerizável. O polímero de função poliamina poderá compreender também monômeros contendo grupo hidrofílico copolimerizados possuindo grupos de função ácido pendentes, tais como grupos ácido fracos, de tal modo que a relação de grupos de função amina para grupos de função ácido seja maior que cerca de 3 para 1. De modo alternativo, os aglutinantes de endurecimento rápido podem compreender uma combinação de copolímeros em emulsão aquosa, anfifílicos, de função poliamina, não-protonados ou parcialmente protonados, e copolímeros em emulsão aquosa, anfifílicos, de função ácido, onde a relação de grupos de função amina para grupos de função ácido seja maior que cerca de 3 para 1. Uma base volátil, tal como amônia ou amina, é adicionada em uma quantidade suficiente para desprotonar o ácido conjugado do copolímero em emulsão aquosa, anfifílico, de função amina.

Em outra forma de realização, um tratamento em uma etapa para liquefação da gordura e curtimento adicional para couro curtido compreende um agente de curtimento auxiliar e um copolímero em emulsão aquosa, anfifílico, possuindo um peso molecular de até 120000. Em um exemplo do tratamento em uma etapa para liquefação da gordura e curtimento adicional, os copolímeros em emulsão aquosa, anfifílicos, possuem, como unidades repetitivas, 60% em peso de (met)acrilatos hidrofóbicos, tal como butil acrilato (BA), e 40% em peso de um monômero ácido ou básico contendo grupo hidrofílico. A quantidade usada de copolímero para tratar o couro se acha na faixa de 1 a 20% em peso de sólidos de polímero no peso do couro, de preferência de 2 a 15% em peso, e do modo mais preferido de 3 a 12% em peso. Esse tratamento proporciona propriedades à prova de água e

maciez comparáveis às propriedades de tratamentos conhecidos possuindo 80% em peso de BA e menos do monômero contendo grupo hidrofílico copolimerizado. Em consequência, os copolímeros em emulsão aquosa, anfílicos, contendo ácido, da invenção, se ligam mais fortemente ao couro curtido, e.g., couro curtido com cromo, e proporcionam ao couro mais integridade, volume e nivelamento do corante que os polímeros da tecnologia precedente que proporcionam propriedades à prova de água e maciez. Os substratos de couro assim tratados podem ser usados em estofamentos automotivos, vestuário, sapatos, móveis e luvas.

As composições compreendendo os copolímeros em emulsão aquosa, anfílicos, poderão compreender ainda diversos aditivos, tais como extensores, pigmentos, opacificantes, agentes para fosqueamento, espessantes e modificadores de reologia em tintas e revestimentos; plastificantes tais como dimeticona e seus copolióis, propelentes, emulsificantes tais como emulsificantes de éster de fosfato; tensoativos, tais como PPG 28, Buteth 35, PEG 75, lanolina, solventes miscíveis com água, espessantes, colorantes, fragrâncias, umectantes, auxiliares para desembaraçar cabelos, tal como pantenol, auxiliares anti-estática, extratos, proteínas, vitaminas, corantes, tinturas, colorantes, protetores para UV, inibidores de corrosão, e antioxidantes em cosméticos; agentes para curtimento tais como extratos vegetais, agentes colorantes tais como corantes e pigmentos, modificadores de reologia, biocidas, eliminadores de mofo, agentes umectantes, coalescedores, modificadores de reologia, fluorocarbonetos; plastificantes, óleos de silicone, componentes estabilizantes de tensoativo, e cargas tais como argila e proteínas em cargas para couros, e composições para revestimento. O profissional com especialização normal na tecnologia relevante poderá determinar as quantidades apropriadas desses aditivos.

EXEMPLOS

Os procedimentos de teste usado nos Exemplos 1-4 a seguir,

31

são como se segue:

Tamanho de Partícula (PS): Uma solução aquosa diluída foi preparada e testada em um “BI-90 plus” seguindo as instruções do fabricante.

5 PH: Um medidor de pH ORION Modelo 230A (Thermo/Orion, Waltham, Massachusetts) adaptado com uma sonda “FISCHER Accuphast Accuflow” (Fischer, Newark, Delaware) foi calibrado usando um método de calibração de dois-pontos (pH = 4 & 7). Imediatamente em seguida à calibração, o pH foi medido após a temperatura da amostra ter
10 sido equilibrada em cerca de 20°C.

Sólidos: Um peso de amostra de 0,5 – 1 grama foi medido de forma acurada, até a quarta case decimal, usando uma balança analítica Mettler Modelo AE200 (Mettler, Northbrook, Illinois). As amostras foram então colocadas em um forno de convecção de ar a 150°C, durante 1 hora. As
15 amostras foram removidas, resfriadas e imediatamente repesadas. A diferença de peso, comparada com o peso inicial da amostra representou a perda de peso de água e outros voláteis. O percentual em peso de sólidos é calculado com o uso da seguinte fórmula:

$$\% \text{ em peso de sólidos} = \text{Peso do Polímero Seco} / \text{Peso em emulsão (antes da secagem)} \times 100\%$$

A viscosidade foi medida com um Viscosímetro Brookfield
20 DV-II (Brookfield Instrument Company, Middleboro, Massachusetts), Fuso #3 @ 50 rpm @ 20°C. A amostra fica equilibrada a cerca de 20°C. O instrumento é auto zerado apropriadamente de acordo com as instruções do fabricante. Uma amostra com um mínimo de 0,95 l é usada para minimizar efeitos da parede lateral. O fuso é baixado para dentro da amostra até a
25 marca de calibração. O fuso é ligado na velocidade apropriada e o instrumento deixado equilibrar-se antes de ser registrada a medida da viscosidade em cps.

32

Exemplo 1 (Controle): Nenhum ácido mercaptopropiônico e 20% de ácido acrílico

33

Uma carga inicial de 400 g de água foi colocada em um frasco de 5 litros equipado com um agitador, termômetro, condensador e borbulhador de N₂, seguido por aquecimento do vaso a 61-63°C, com agitação e purga com nitrogênio. Em separado, cada uma das seguintes soluções foi preparada:

1. 800 gramas de butil acrilato, 200 gramas de ácido acrílico, 45 gramas de n-dodecilmercaptano (componente monômero);

2. 360 gramas de mistura aquosa/tensoativo compreendendo 2,78 por cento de sódio lauril sulfato (tensoativo) e a diferença sendo água;

3. 2,98 g de persulfato de amônio (APS) em 95 gramas de água; e,

4. 2,98 g de bissulfito de sódio (NaBS) em 95 gramas de água.

Uma vez a água do vaso tendo alcançado a temperatura desejada, 1 grama de ácido acético foi adicionado, seguido por 1,6 grama de solução de sulfato ferroso a 1%. Co-alimentações em separado, ao frasco, das soluções de persulfato de amônio (APS) e bissulfito de sódio (NaBS), foram iniciadas a uma razão de 0,5 grama/min. Após 5 minutos, as alimentações do componente monômero e do tensoativo foram iniciadas simultaneamente, passando através de uma unidade de emulsificação em-linha. O efluente emulsificado prosseguiu para dentro do frasco de 5 l. Ambas as alimentações, de componente monômero e de tensoativo, foram alimentadas de forma consistente ao longo de 3 horas. As alimentações de APS e NaBS foram conduzidas ao longo de 3 horas e 20 minutos.

Após a copolimerização estar completa, as bombas e as linhas de alimentação foram lavadas com 85 gramas de água. Em seguida a temperatura foi mantida enquanto eram alimentadas, ao longo de 30 minutos,

cada uma de duas soluções separadas de 2,2 gramas de ter-butil hidroperóxido (70%) em 1,5 grama de água, e 1,1 grama de ácido isoascórbico em 15 gramas de água. 34

Uma vez terminadas essas alimentações, o produto da copolimerização foi resfriado para 35 a 40°C e filtrado. As medições físicas da dispersão filtrada forneceram uma faixa de: pH = 1,7-2,1, Sólidos = 49-51%, PS = 190-320 nm.

Exemplo 2: 0,5% BOM (Baseado no Monômero) de ácido mercaptopropiônico (3-MPA) e 20% de ácido acrílico

10 O procedimento do Exemplo 1 foi repetido, exceto que:

A. Separadamente, cada uma das seguintes soluções foi preparada:

1. 800 gramas de butil acrilato, 200 gramas de ácido acrílico, 45 gramas de n-dodecilmercaptano e 5 gramas de ácido mercaptopropiônico (componentes monômero e agente de transferência de cadeia misto); 15

2. 360 gramas de mistura aquosa/tensoativo compreendendo 2,78 por cento de sódio lauril sulfato (tensoativo) e a diferença sendo água;

3. 2,98 g de persulfato de amônio (APS) em 95 gramas de água; e,

20 4. 2,98 g de bissulfito de sódio (NaBS) em 95 gramas de água.

B. As alimentações de monômero e de agente de transferência de cadeia misto e a alimentação do componente tensoativo foram misturadas em conjunto, passadas através de uma unidade de emulsificação em-linha, logo antes da sua entrada no frasco de 5 litros. 25

Uma vez terminadas essas alimentações, o produto da copolimerização foi resfriado para 35 a 40°C e filtrado. As medições físicas da dispersão filtrada forneceram uma faixa de: pH = 1,7-2,1, Sólidos = 49-51%, PS = 190-320 nm.

Exemplo 3 (Controle): Nenhum ácido mercaptopropiônico e 40% de ácido acrílico

O procedimento do Exemplo 1 foi repetido, exceto que:

A. Separadamente, cada uma das seguintes soluções foi preparada:

1. 600 gramas de butil acrilato, 400 gramas de ácido acrílico, 45 gramas de n-dodecilmercaptano;

2. 360 gramas de mistura aquosa/tensoativo compreendendo 2,78 por cento de sódio lauril sulfato (tensoativo) e a diferença sendo água;

3. 2,98 g de persulfato de amônio (APS) em 95 gramas de água; e,

4. 2,98 g de bissulfito de sódio (NaBS) em 95 gramas de água.

B. As alimentações de monômero e de agente de transferência de cadeia misto e a alimentação do componente tensoativo foram misturadas em conjunto, passadas através de uma unidade de emulsificação em-linha, logo antes da sua entrada no frasco de 5 litros.

Uma vez terminadas essas alimentações, o produto da copolimerização foi resfriado para 35 a 40°C e filtrado. As medições físicas da dispersão filtrada forneceram uma faixa de: pH = 1,7-2,1, Sólidos = 49-51%, PS = 190-320 nm.

Exemplo 4: 0,5% BOM (Baseado no monômero) de 3-MPA e 40% de ácido acrílico

O procedimento do Exemplo 1 foi repetido, exceto que:

A. Separadamente, cada uma das seguintes soluções foi preparada:

1. 600 gramas de butil acrilato, 400 gramas de ácido acrílico, 45 gramas de n-dodecilmercaptano e 5 gramas de ácido mercaptopropiônico (componentes monômero e agente de transferência de cadeia misto);

2. 360 gramas de mistura aquosa/tensoativo compreendendo 2,78 por cento de sódio lauril sulfato (tensoativo) e a diferença sendo água;

3. 2,98 g de persulfato de amônio (APS) em 95 gramas de água; e,

5 4. 2,98 g de bissulfito de sódio (NaBS) em 95 gramas de água.

B. As alimentações de monômero e de agente de transferência de cadeia misto e a alimentação do componente tensoativo foram misturadas em conjunto, passadas através de uma unidade de emulsificação em-linha, logo antes da sua entrada no frasco de 5 litros.

10 Uma vez terminadas essas alimentações, o produto da copolimerização foi resfriado para 35 a 40°C e filtrado. As medições físicas da dispersão filtrada forneceram uma faixa de: pH = 1,7-2,1, Sólidos = 49-51%, PS = 190-320 nm.

Tabela 1 – Dados de Composição e Viscosidade

EXEMPLO	BA/AA/nDDM	3-MPA	PS, nm	pH	Sólidos% em peso	Viscosidade Pas
1	80/20/4,5	-	225	2,05	49,8	1,42
2	80/20/4,5	0,5	248	1,84	49,9	0,162
3	60/40/4,5	-	316	1,74	50,5	9,060
4	60/40/4,5	0,5	191	1,80	49,3	1,010

15 Conforme mostrado nos Exemplos 1-4 na Tabela 1, uma dramática redução final na viscosidade do polímero resulta quando o 3-MPA é adicionado na mistura de reação. Há uma redução de quase dez vezes na viscosidade em ambos os conjuntos quando 0,5% de 3-MPA é adicionado, mostrando que podem ser obtidas composições com alto teor de sólidos fáceis de

20 manusear. O Exemplo 3 possui a maior medida de viscosidade obtida em qualquer dos Exemplos 1-4 por causa da quantidade e do PM do ácido da fase aquosa. No exemplo 3, o vórtice observado na mistura quase parou e entrou em colapso.

Tabela 2 – Análise da Fase Aquosa

EXEMPLO	BA/AA/nDDM	3-MPA	PM x 1000	% de AA carregado à fase aquosa
1	80/20/4,5	-	35,2	42,5
2	80/20/4,5	0,5	14,9	48,1
3	60/40/4,5	-	121,3	62,4
4	60/40/4,5	0,5	66,6	66,6

As fases aquosa e dispersada do polímero de cada emulsão de Exemplo foram separadas com o uso de uma centrífuga (100000 rpm, 60 min @ 5°C). A fase aquosa foi decantada do tubo, separando o líquido do polímero sólido dispersado. A Tabela 2 acima lista o percentual do total de ácido (AA = ácido acrílico) “carregado”, e o PM (peso molecular) do polímero solúvel em água na fração aquosa separada.

O ácido aquoso foi determinado por técnicas padrão de titulação. O PM foi determinado por GPC aquosa calibrada com padrões de ácido poliacrílico. A redução de viscosidade observada nos Exemplos 2 e 4 é acreditada estar diretamente relacionada a uma redução do peso molecular do polímero solúvel em água.

37

REIVINDICAÇÕES

1. Composição aquosa de copolímeros anfifílicos em emulsão compreendida por um líquido aquoso e um ou mais copolímeros anfifílicos em emulsão, sendo os copolímeros aquosos anfifílicos em emulsão
- 5 compreendidos por um radical de um ou mais agentes de transferência de cadeia hidrofílicos, um radical de um ou mais agentes de transferência de cadeia hidrofóbicos, caracterizada pelo fato de compreender o produto da reação de um componente monômero com (i) de 20 a 80% em peso de um ou mais monômeros contendo grupo hidrofílico, selecionado de ácido
- 10 carboxílico etilenicamente insaturado, (met)acrilamida, (met)acrilatos de função amina, hidroalquil (met)acrilato, (met)acrilato de função ácido contendo fósforo, (poli)alcoxilado (met)acrilato, (met)acrilato de função ácido sulfônico, (met)acrilamida metilpropano sulfonato, alquil vinil éter, vinil fosfonato, vinil sulfonato, vinil pirrolidona, vinil caprolactama, vinil amina e
- 15 vinilimidazol, e (ii) de 20 a 80% em peso de um ou mais monômeros etilenicamente insaturados copolimerizáveis selecionados de C₃ a C₇ (ciclo)alquil (met)acrilato, C₈ a C₃₀ (ciclo)alquil (met)acrilato, vinil éster, pré-polímero de olefina contendo grupo vinil, monoalquil (met)acrilamida, N,N-dialquil (met)acrilamida, estireno e α -metil estireno,
- 20 em que, quando o dito monômero etilenicamente insaturado copolimerizável é C₈ a C₃₀ alquil (met)acrilato, a proporção desse monômero varia de 50% em peso até e incluindo 80% em peso,
- e mais, quando o dito monômero etilenicamente insaturado copolimerizável é cicloalquil (met)acrilato, a proporção dos um ou mais
- 25 monômeros contendo grupo hidrofílico é de 25% em peso ou mais, todos os percentuais de monômero com base no peso total do componente monômero,
- em que a quantidade total de agente de transferência de cadeia varia de 1,0 a 10,0%, em peso, e a quantidade de agente de transferência de cadeia hidrofílico varia de 0,05 a 0,6%, em peso, com base no peso total da

mistura reacional.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito monômero contendo grupo hidrofílico é ácido acrílico.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito monômero etlenicamente insaturado copolimerizável é selecionado de butil acrilato, etilhexil (met)acrilato, lauril (met)acrilato, isobornil (met)acrilato, cetileicosil metacrilato, misturas de quaisquer desses com estireno ou misturas de quaisquer desses com α -metil estireno.

4. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender ainda um ou mais compostos orgânicos macromoleculares possuindo uma cavidade hidrofóbica.

5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito agente de transferência de cadeia hidrofílico é o ácido mercaptopropiônico.

6. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender uma distribuição dos copolímeros possuindo um gradiente de concentração do grupo hidrofílico.

7. Método para produzir copolímero em emulsão, anfifílico, caracterizado pelo fato de compreender

proporcionar um líquido aquoso,
proporcionar um componente monômero com (i) de 20 a 80% em peso de um ou mais monômeros contendo grupo hidrofílico selecionados de ácido carboxílico etlenicamente insaturado, (met)acrilamida, (met)acrilatos de função amina, hidroxialquil (met)acrilato, (met)acrilato de função ácido contendo fósforo, (poli)alcoxilado (met)acrilato, (met)acrilato de função ácido sulfônico, (met)acrilamida metilpropano sulfonato, alquil vinil éter, vinil fosfonato, vinil sulfonato, vinil pirrolidona, vinil caprolactama, vinil amina e vinilimidazol, e (ii) de 20 a 80% em peso de um ou mais monômeros etlenicamente insaturados copolimerizáveis selecionados de C₃ a

C₇ (ciclo)alquil (met)acrilato, C₈ a C₃₀ (ciclo)alquil (met)acrilato, vinil éster, pré-polímero de olefina contendo grupo vinil, monoalquil (met)acrilamida, N,N-dialquil (met)acrilamida, estireno e α -metil estireno, onde, quando o dito monômero etilenicamente insaturado copolimerizável é C₈ a C₃₀ alquil (met)acrilato, a proporção desse monômero varia de 50% em peso até e incluindo 80% em peso, e mais, quando o dito monômero etilenicamente insaturado copolimerizável é cicloalquil (met)acrilato, a proporção dos um ou mais monômeros contendo grupo hidrofílico é de 25% em peso ou mais, todos os percentuais de monômero com base no peso total do componente monômero;

proporcionar um componente agente de transferência de cadeia misto que compreende um ou mais agentes de transferência de cadeia hidrofóbicos e um ou mais agentes de transferência de cadeia hidrofílicos, proporcionar um componente catalisador ou iniciador, proporcionar um componente tensoativo ou emulsificante, combinar os ditos componentes para formar uma mistura de reação pela qual o dito componente catalisador ou iniciador e o dito agente de transferência de cadeia hidrofílico não entram em contato um com o outro até que a copolimerização venha a iniciar, e copolimerizar em emulsão aquosa a dita mistura de reação para formar um copolímero que compreende um ou mais copolímeros em fase aquosa; e

em que a quantidade total de agente de transferência de cadeia varia de 1,0 a 10,0%, em peso, e a quantidade de agente de transferência de cadeia hidrofílico varia de 0,05 a 0,6%, em peso, com base no peso total da mistura reacional.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o dito monômero etilenicamente insaturado copolimerizável é complexado com um ou mais compostos orgânicos macromoleculares

possuindo uma cavidade hidrofóbica.

9. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o dito agente de transferência de cadeia hidrofílico é o ácido mercaptopropiônico.

5 10. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito copolímero em emulsão possui um peso molecular de 2.000 a 200.000.