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

(21) BR 112013011234-4 A2

(22) Data do Depósito: 11/11/2011

(43) Data da Publicação Nacional: 18/05/2012

(54) Título: POLÍMEROS IÔNICOS, MÉTODO DE FABRICAÇÃO, E USOS DOS MESMOS

(51) Int. Cl.: C08G 61/12; C08L 65/00; C08K 5/053; C08K 5/17; C09J 165/00.

(30) Prioridade Unionista: 04/03/2011 US 61/449,384; 11/11/2010 US 61/412,776.

(71) Depositante(es): SEGETIS, INC.

(72) Inventor(es): FENG JING; DORIE J. YONTZ; BRIAN D. MULLEN; CORA M. LEIBIG; VIVEK BADARINARAYANA; FRIEDERIKE THERESIA STOLLMAIER; MARC DAVID RODWOGIN.

(86) Pedido PCT: PCT US2011060456 de 11/11/2011

(87) Publicação PCT: WO 2012/065120 de 18/05/2012

(85) Data da Fase Nacional: 07/05/2013

(57) Resumo: POLÍMEROS IÔNICOS, MÉTODO DE FABRICAÇÃO, E USOS DOS MESMOS. Um polímero iônico da fórmula VI em que cada b + 0 ou 1; X é hidrogênio, 1/z de um íon metálico de carga z, uma base nitrogenada protonada, ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído; a razão molar de q : r : s : t + (100 - 0,1) : (0 - 99,9) : (0 - 50) : (0 - 30); R^ 1^, R^ 2^ e R^ 3^ são hidrogênio ou alquila C~ 1-4~; R^ 4^, R^ 5^, R^ 6^ e R^ 7^ são hidrogênio, alquila C~ 1-14~ ou F, em que F é um grupo funcional que comunica uma propriedade ao polímero VI pelo menos um e não mais do que dois entre R^ 4^, R^ 5^, R^ 6^ e R^ 7^ são F e F é o mesmo ou diferente; G é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C~ 1-30~; e para cada exemplo de t, quando t não é zero, c = 0-5 e d = 0-5, contanto que c + d = 1-5, e em que q, r e s presentes em c seja indenpendentes de qualquer outro valor de q, r e s.

"POLÍMEROS IÔNICOS, MÉTODO DE FABRICAÇÃO, E USOS DOS MESMOS"

FUNDAMENTOS

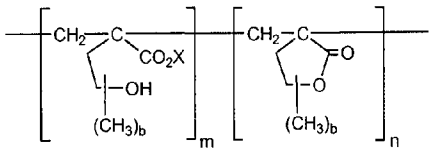
Esta divulgação se refere a polímeros iônicos de fonte biológica contendo grupos carbóxi e hidroxila, métodos para a fabricação dos polímeros, e usos dos mesmos.

Polímeros iônicos são polímeros que contêm grupos iônicos, por exemplo, grupos carboxilato, sulfonato ou fosfonato. "Ionômeros" são um tipo de polímero iônico que contêm até 15 % em mol de unidades transportando grupos iônicos. Os ionômeros podem ser aleatórios, isto é, tendo grupos iônicos distribuído ao longo da estrutura da cadeia, ou telequélicos, onde os grupos iônicos estão apenas presentes nas extremidades da cadeia. Ionômeros representativos incluem os sais de sódio ou zinco de poli (etileno-co-ácido metracrílico). "Polieletrólitos," por outro lado, são um tipo de polímero iônico tendo mais do que 15 % em mol de unidades que transportam grupos iônicos. Os polieletrólitos exemplares são os sais de poli (ácido acrílico).

SUMÁRIO

Embora vários polímeros iônicos sejam conhecidos, permanece uma necessidade contínua na técnica quanto a novos tipos de polímeros iônicos, particularmente, onde o número de grupos iônicos no polímero pode ser facilmente ajustado. Seria uma vantagem adicional se os polímeros iônicos fossem facilmente reticulados.

Consequentemente, em um aspecto, um polímero iônico compreende as unidades da fórmula I



I

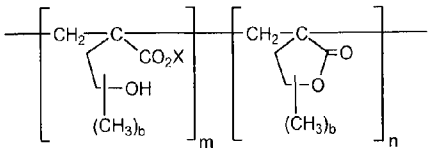
em que

cada b = 0 ou 1 (isto é, o polímero pode conter unidades m em que b = 1 e unidades m em que b = 0);

a razão molar de m:n = (99,9 - 0,1) : (0,1 - 99,9), em que m + n = 2 - 30.000; e

cada X é independentemente um hidrogênio, 1/z de um íon metálico da carga z, uma base nitrogenada protonada, ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído.

Em um outro aspecto, um polímero iônico compreende as unidades da fórmula I

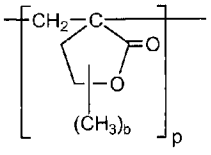


I

em que cada b = 0 ou 1; a razão molar de m:n é (100 - 0,1) : (0 - 99,9), em que m + n = 2.000 - 30.000; e cada X é independentemente um hidrogênio, 1/x de um íon metálico de

valência x, uma base nitrogenada protonada, ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído.

Em um outro aspecto, um método para preparar os polímeros iônicos I precedentes inclui contatar uma base e um polímero da fórmula II



II

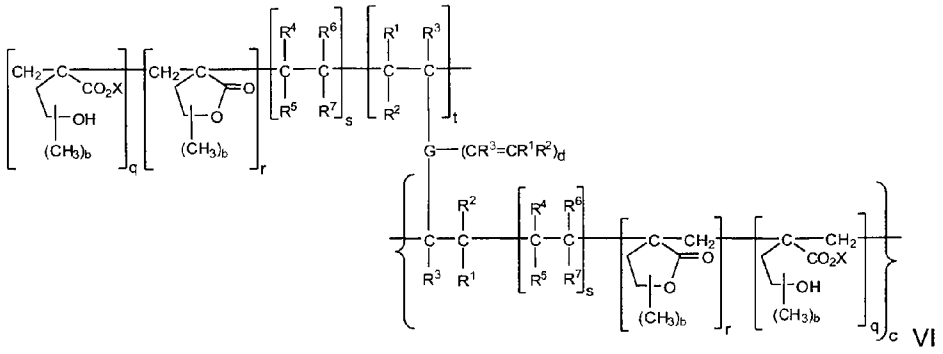
em que cada b = 0 ou 1 e p = 2 - 30,000, para fornecer o polímero iônico I.

Em um outro aspecto, um polímero iônico reticulado é descrito, o qual inclui um produto reticulado do polímero I, ou o produto de reação do polímero iônico I e um agente reticulante.

Um método que forma o polímero iônico reticulado precedente compreende reticular o polímero iônico I.

Um outro aspecto é uma composição incluindo o polímero iônico I ou o polímero iônico reticulado I.

Ainda em um outro aspecto, um polímero iônico compreende as unidades da fórmula VI



VI

em que

cada b = 0 ou 1 (isto é, o polímero pode conter unidades q, em que b = 1 e unidades q, em que b = 0);

cada X é independentemente um hidrogênio, 1/z de um íon metálico de carga z, uma base nitrogenada protonada, ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído;

a razão molar de q:r:s:t = (99,99 - 0,1) : (0 - 99,9) : (0 - 98) : (0 - 30), em que s + t é pelo menos 1;

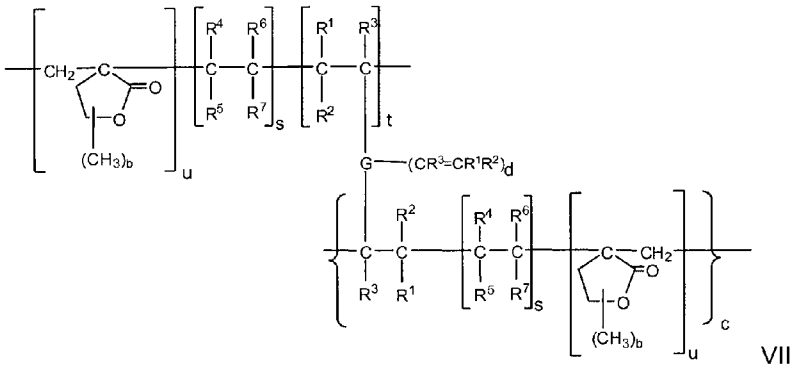
R^1, R^2 e R^3 são independentemente um hidrogênio ou alquila C_{1-4};

R^4, R^5, R^6 e R^7 são independentemente um hidrogênio, alquila C_{1-4} ou F, em que F é um grupo funcional que comunica uma propriedade ao polímero VI, pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6, e R^7 são F, e F é o mesmo ou diferente em cada exemplo;

G é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C_{1-30}; e

para cada exemplo de t, quando t não é zero, c = 0 - 5 e d = 0 - 5, contanto que c + d = 1 - 5, e em que q, r e s presentes em c sejam independentes de qualquer outro valor de q, r e s.

Um método para preparar um polímero iônico é divulgado, o método compreendendo contatar uma base e um polímero da fórmula VII



VII

em que

cada b = 0 ou 1;

a razão molar de u : s : t=(99,99 - 2) : (0 - 98) : (0 - 30), em que s + t é pelo menos 1;

R^1, R^2 e R^3 são independentemente um hidrogênio ou alquila C_{1-4};

G é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C_{1-30};

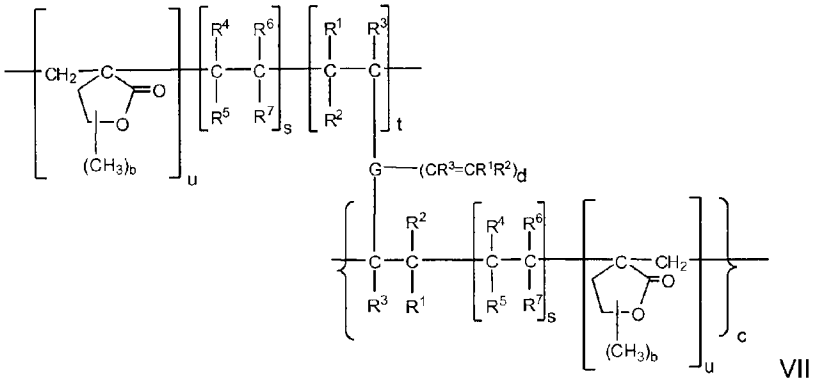
R^4, R^5, R^6 e R^7 são independentemente um hidrogênio, alquila C_{1-4} ou F, em que F é um grupo funcional que comunica uma propriedade ao polímero VI, pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6, e R^7 são F, e F é o mesmo ou diferente em cada exemplo; e

para cada exemplo de t, quando t não é zero, c = 0 - 5 e d = 0 - 5, contanto que c + d = 1 - 5, e em que u e s presentes em c sejam independentes de quaisquer outros valores de u e s,

para fornecer o polímero iônico VI.

Em um outro aspecto, a razão molar de u : s : t = (99,99) : (0 - 50) : (0 - 30).

Também divulgado é um método para preparar um polímero da fórmula VII



VII

em que

cada b = 0 ou 1;

a razão molar de u : s : t = (99,99 - 2) : (0 - 98) : (0 - 30), em que s + t é pelo menos 1;

R^1, R^2 e R^3 são independentemente um hidrogênio ou alquila C_{1-4};

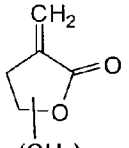
G é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C_{1-30};

R^4, R^5, R^6 e R^7 são independentemente um hidrogênio, alquila C_{1-4} ou F, em que F é um grupo funcional que comunica uma propriedade ao polímero VI, pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6, e R^7 são F e F é o mesmo ou diferente em cada exemplo; e

para cada exemplo de t, c = 0 - 5 e d = 0 - 5, contanto que c + d = 1 - 5,

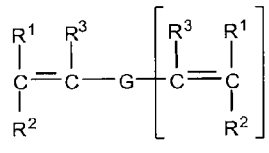
o método compreendendo

polimerizar uma lactona etilenicamente insaturada da fórmula III



III

em que cada b = 0 ou 1 com um monômero de reticulação da fórmula VIII



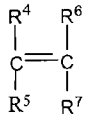
VIII

em que

R^1, R^2 e R^3 são independentemente hidrogênio ou alquila C_{1-4};

G é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C_{1-30};

e y = 1 - 5, e, opcionalmente, pelo menos um comonômero da fórmula XI



XI

em que

R^1, R^2 e R^3 são independentemente hidrogênio ou alquila C_{1-4}; e

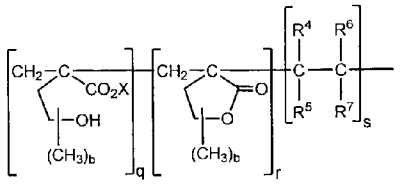
R^4, R^5, R^6 e R^7 são independentemente um hidrogênio, alquila C_{1-4} ou F, em que F é um grupo funcional que comunica uma propriedade ao polímero VI, pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6 e R^7 são F, e F é o mesmo ou diferente em cada exemplo. Também divulgada é uma composição incluindo o polímero iônico VI.

Um polímero iônico reticulado é adicionalmente descrito, compreendendo o produto reticulado do polímero iônico VI ou o produto de reação dos polímeros VI e um agente reticulante.

Um método que forma o polímero iônico reticulado precedente compreende reticular o polímero iônico VI.

Um outro aspecto é uma composição incluindo o polímero iônico VI ou o polímero iônico reticulado VI.

Ainda em um outro aspecto, um polímero iônico inclui unidades da fórmula VIa



VIa

em que

cada b = 0 ou 1;

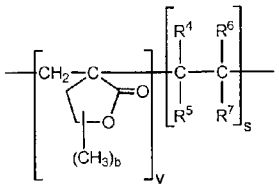
cada X é independentemente um hidrogênio, 1/z de um íon metálico de carga z, uma base nitrogenada protonada, ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído;

a razão molar de q : r : s = (99,99 - 0,1) : (0 - 99,89) : (0,01 - 98); e

R^4, R^5, R^6 e R^7 são independentemente um hidrogênio, alquila C_{1-4} ou F, em que F é um grupo funcional que comunica uma propriedade ao polímero VIa, pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6 e R^7 são F, e F é o mesmo ou diferente em cada exemplo.

Em um outro aspecto, a razão molar de q : r : s = (99,99 - 0,1) : (0 - 99,89) : (0,01 - 50).

Ainda em um outro aspecto, um método para preparar um polímero iônico VIa compreende contatar uma base e um polímero da fórmula VIIa



VIIa

em que

cada b = 0 ou 1;

cada X é independentemente um hidrogênio, 1/z de um íon metálico de carga z, uma base nitrogenada protonada, ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído;

a razão molar de v : s = (0,1 - 99,99) : (0,01 : 99,9); e

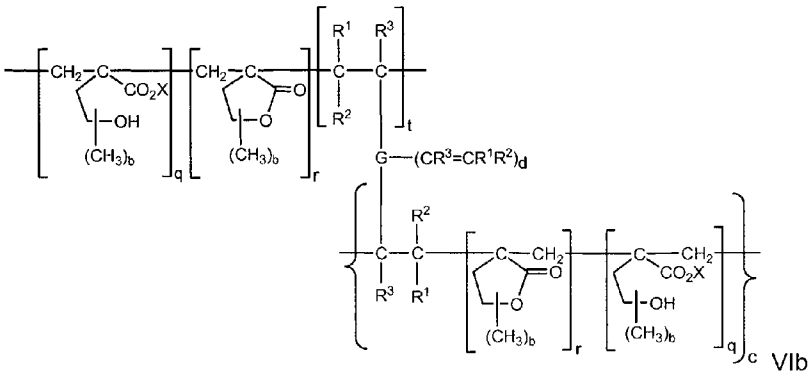
R^4, R^5, R^6 e R^7 são independentemente um hidrogênio, alquila C_{1-4} ou F, em que F é um grupo funcional que comunica uma propriedade ao polímero VIa, e pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6 e R^7 são F, em que F é o mesmo ou diferente em cada exemplo.

Em um outro aspecto, um polímero iônico reticulado é descrito, o qual inclui um produto reticulado do polímero VIa, ou o produto de reação do polímero iônico VIa e um agente reticulante.

Um método que forma o polímero iônico reticulado precedente compreende reticular o polímero iônico VIa.

Um outro aspecto é uma composição incluindo o polímero iônico VIa ou o polímero iônico reticulado VIa.

Ainda em um outro aspecto, um polímero iônico inclui unidades da fórmula VIb



VIb

em que

cada b = 0 ou 1;

cada X é independentemente um hidrogênio, 1/z de um íon metálico de carga z, uma base nitrogenada protonada, ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído;

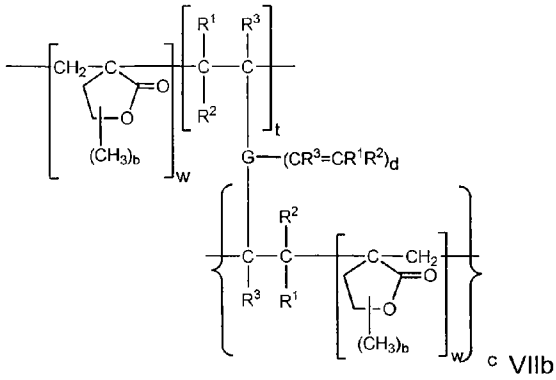
a razão molar de q : r : t = (99,99 - 0,1) : (0 - 99,89) : (0,01 - 30)

R^1, R^2 e R^3 são independentemente um hidrogênio ou alquila C_{1-4};

G é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C_{1-30}; e

para cada exemplo de t, c = 0 - 5 e d = 0 - 5, contanto que c + d = 1 - 5, e em que q e r presentes em c sejam independentes de qualquer outro valor de q e r.

Um método para preparar um polímero iônico VIb compreende contatar uma base e um polímero da fórmula VIIb



c VIIb

em que

cada b = 0 ou 1;

cada X é independentemente um hidrogênio, 1/z de um íon metálico de carga z, uma base nitrogenada protonada, ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído;

a razão molar de w : t = (99,99 - 70) : (0,01 - 30);

R^1, R^2 e R^3 são independentemente um hidrogênio ou alquila C_{1-4};

G é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C_{1-30}; e

para cada exemplo de t, quando t não é zero, c = 0 - 5 e d = 0 - 5, contanto que c + d = 1 - 5, e em que q, r e s presentes em c sejam independentes de qualquer outro valor de q, r e s.

Um polímero iônico reticulado é adicionalmente descrito, compreendendo o produto reticulado do polímero iônico VIb ou o produto de reação dos polímeros VIa e um agente reticulante.

Um método que forma o polímero iônico reticulado precedente compreende reticular o polímero iônico VIb.

Também divulgado é uma composição incluindo o polímero iônico VIb ou o polímero reticulado VIb.

Adicionalmente divulgado é um aglutinante-dessecante compreendendo o polímero iônico I, VI, VIa ou VIb, os polímeros iônicos pós-reticulados correspondentes, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, e, opcionalmente, um dessecante.

Também divulgado é um aglutinante-absorvente compreendendo o polímero iônico I, VI, VIa, ou VIb, os polímeros iônicos pós-reticulados correspondentes, ou uma combina-

ção compreendendo pelo menos um entre os precedentes, e, opcionalmente, um absorvente.

Adicionalmente divulgado é um método para agregar um material presente em uma fase líquida, compreendendo contatar o material na fase líquida com uma quantidade eficaz do polímero iônico I, VI, VIa, ou VIb durante um tempo suficiente para agregar um ou mais materiais.

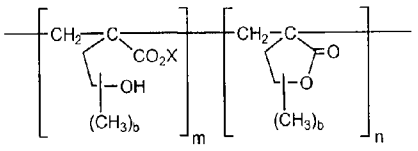
A invenção é adicionalmente ilustrada pela Descrição Detalhada e Exemplos seguintes.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Os polímeros iônicos têm uma variedade de usos, incluindo como dessecantes, floculantes, trocadores de íon, e semelhantes. Entretanto, permanece uma necessidade contínua na técnica quanto a novos tipos dos polímeros iônicos, e, em particular, polímeros iônicos fabricados a partir de materiais brutos biológicos, ao invés de petróleo. Seria adicionalmente útil se um polímero iônico fosse fabricado para conter uma porcentagem em mol selecionada de unidades transportando grupos iônicos. Uma vantagem adicional seria para que tais polímeros sejam reticulados, ou tenham funcionalidade adicional para reticulação. A opção para incorporar vários tipos de funcionalidade em polímeros iônicos pode ser útil, particularmente se o tipo e quantidade de grupos funcionais estão presentes em uma porcentagem em mol selecionada.

Uma nova classe de polímeros iônicos é descrita, em que cada polímero contém uma unidade que pode ser de fonte biológica, e que contém uma funcionalidade hidroxila e uma carboxila. A porcentagem de unidades iônicas pode ser selecionada para fornecer as propriedades desejadas. Também é possível reticular os polímeros usando os grupos hidroxila, grupos carboxila, ou ambos, com ou sem um agente reticulante adicionado. Além disso, os polímeros pode ser reticulados pela inclusão de um monômero de reticulação durante a polimerização do polímero. A funcionalidade e/ou propriedades dos polímeros podem ser modificadas através da incorporação de um tipo e quantidade de comonômero selecionado. Vantajosamente, os polímeros podem ser derivados de materiais brutos biológicos, em particular, lactonas, tais como lactona de angélica. Adicionalmente, os polímeros podem ser derivados de petróleo ou blocos de construção renováveis, tais como ácido succínico, butano-diol, ou ácido levulínico/ésteres.

Em uma modalidade, um polímero iônico compreende as unidades mostradas na fórmula I.



I

Na fórmula I, cada b é 0 ou 1 (isto é, um polímero único pode conter unidades em que b = 1 e unidades m em que b = 0). Quando b é 1, o grupo metila pode estar localizado no carbono gama ao grupo carbonila ou beta ao grupo carbonila. Em uma modalidade, o grupo metila está localizado gama ao grupo carbonila.

Além disso, no polímero da fórmula I, cada X é independentemente um hidrogênio, 1/z de um íon metálico de valência z, uma base nitrogenada protonada, ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído.

Em uma modalidade, X é um metal ionizado dos grupos IA, IIA, IIIA, IVA, VA, IIB, IVB, VIIB, ou VIIIB da Tabela Periódica dos Elementos. Os metais específicos incluem metais alcalinos e alcalinos terrosos. Em uma outra modalidade, X é um íon de Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Cs, Rb, Al, Ge, Sn, Sb, Bi, Zn, Ti, Zr, Mn, Co, Cu, Fe e/ou Ce, e, ainda mais especificamente, Na, K, Ca e/ou Zn. Quando o metal é divalente, trivalente, ou superior, 1/z do metal é associado com cada grupo carboxila.

As bases nitrogenadas protonadas incluem as formas protonadas de amônia (isto é, amônio) ou bases orgânicas das fórmulas H_2NR, HNR^aR^b ou $NR^aR^bR^c$, em que cada um entre R^a, R^b, e R^c é independentemente um alquila C_{1-12}, cicloalquila C_{3-6}, ou arila C_{6-12}, ou R^a e R^b ou R^a, R^b e R^c junto com o nitrogênio de amina formam um grupo cíclico ou policíclico alifático, insaturado ou aromático opcionalmente ainda compreendendo 1 a 2 átomos de oxigênio e/ou nitrogênio no anel. Bases nitrogenadas protonadas representativas específicas incluem amônio (NH_4^+), trialquilaminas C_{1-6} protonada, tais como trietilamina, trietanolamina, 1,4-diazabiciclo[2,2,2]octano (DABCO), 1,8-diazabiciclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU), N-alquilpiperidinas, morfolina e seus derivados, e semelhantes.

Os compostos de amônio orgânico tetrassubstituídos são compostos das fórmulas $NR^aR^bR^cR^d$, em que cada um entre R^a, R^b, R^c, e R^d é independentemente um alquila C_{1-12}.

Especificamente, cada X pode ser o mesmo ou diferente, e é um hidrogênio, um metal ionizado alcalino, ½ de um grupo metal alcalino terroso ionizado, amônio, trialquilamina (C_{1-4}) protonada, ou tetra-alquila (C_{1-4}) amônio. Mais especificamente, cada X é o mesmo, e é um hidrogênio, metal ionizado alcalino, ½ de um metal alcalino terroso ionizado ou amônio. Ainda mais especificamente, cada X é o mesmo e é um hidrogênio, amônio, K^+, $1/2Ca^{2+}$ ou Na^+.

No polímero da fórmula I, m, e n são número relativo de cada tipo de unidades usadas para definir a razão molar das unidades m e n, e não são intencionados a implicar na estrutura do polímero ou na distribuição das unidades m e n no polímero. Assim, as unidades m e n podem ser aleatoriamente ou não aleatoriamente arranjadas. Em um arranjo aleatório, as unidades m e n são distribuídas aleatoriamente no polímero iônico.

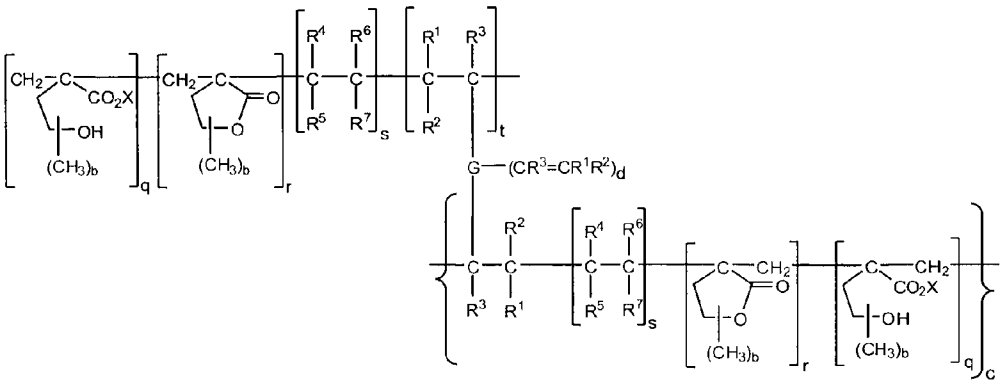
Os valores de m e n no polímero da fórmula I variarão, dependendo do comprimento global do polímero e do grau de hidrólise, conforme descrito em detalhes adicionais abai-

xo. Em uma modalidade, a razão molar de m : n é (100 - 0,1) : (0 - 99,9). Em outras palavras, a razão de m : n pode ser 100 : 0 (em que nenhuma unidade n está presente) para 0,1 : 99,9 (em que 0,1 mol por cento de unidades m está presente. Em qualquer uma entre as modalidades precedentes, a razão de m : n pode ser (99 - 1) : (1 - 99), especificamente (98 - 2) : (2 - 98), (97 - 3) : (3 - 97), (95 - 5) : (5 - 95), (90 - 10) : (10 - 90), (80 - 20) : (20 - 80), (70 - 30) : (30 - 70), (60 - 40) : (40 - 60), (40 - 60), (30 - 70) : (70 - 30), (20 - 80) : (80 - 20), (15 - 85) : (85 - 15), (10 - 90) : (90 - 10) ou (5 - 95) : (95 - 5).

O número total de unidades no polímero iônico I (isto é, m + n) pode ser 2 a 30.000, especificamente, 2 a 5.000, 4 a 1.000, 6 a 500 ou 8 a 100. Em uma modalidade, m + n = 2 - 50, especificamente, 2 a 40, 2 a 30, 2 a 20, 2 a 10 ou 2 a 5, opcionalmente, em que n = 0. Em uma outra modalidade, m + n = 50 a 5.000, especificamente, 100 a 1,000, ainda mais especificamente, 100 a 500, opcionalmente, em que n = 0. Em uma outra modalidade, m + n = 50 - 30,000, especificamente, 500 a 20.000, 1.000 a 20.000, e, mais especificamente, 5,000 a 10,000. Em uma outra modalidade, m + n é 1.900 a 30.000, mais especificamente, 1.900 a 20.000, e, mais especificamente, 1.900 a 15.000. Em uma outra modalidade, m + n = 50 - 10.000.

A massa molecular média em peso do polímero I dependerá do número de unidades, e pode ser de até 3.000.000 gramas por mol (g/mol). Em uma modalidade, a massa molecular média em peso (Mw) é de 250 a 3.000.000 g/mol, especificamente, de 250 a 2.000.000 g/mol, mais especificamente, de 250 a 1.000.000 g/mol, e, mais especificamente, de 250 a 950.000 g/mol. Também é possível que a massa molecular média em peso do polímero I seja de 65.000 a 3.000.000 g/mol, ou de 250.000 a 3.000.000 g/mol.

Em uma outra modalidade um polímero iônico compreende as unidades mostradas na fórmula VI.



VI

No polímero iônico da fórmula VI, cada b é 0 ou 1 (isto é, o polímero pode conter unidades q, em que b = 1 e unidades q, em que b = 0). Quando b é 1, o grupo metila pode estar localizado no carbono gama ao grupo carbonila ou beta ao grupo carbonila. Em uma modalidade, o grupo metila está localizado gama ao grupo carbonila.

Além disso, no polímero iônico da fórmula VI, cada X é independentemente um hidrogênio, 1/z de um íon metálico de carga z, uma base nitrogenada protonada, ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído. Especificamente, cada X é descrito no polímero iônico da fórmula I.

R^1, R^2 e R^3 no polímero iônico da fórmula VI são, independentemente, um hidrogênio ou alquila C_{1-4}. Em uma modalidade, R^1 e R^2 são hidrogênio e R^3 é um alquila C_{1-4}, especificamente, metila. Em uma outra modalidade, R^1, R^2 e R^3 são hidrogênio.

R^4, R^5, R^6 e R^7 no polímero iônico da fórmula VI são, independentemente, um hidrogênio, alquila C_{1-4} ou um substituinte F, em que pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6 e R^7 são F. Cada F pode ser o mesmo ou diferente. F é um substituinte funcional que comunica uma propriedade ao polímero VI. Sem limitar a uma teoria, propriedades exemplares incluem solubilidade (por exemplo, hidrofobicidade e/ou hidrofilicidade), carga, polaridade, cor, higroscopicidade, degradabilidade (por exemplo, suscetibilidade à hidrólise) ou dectectabilidade (por exemplo, por intermédio de uma etiqueta fluorescente, radioatividade, luminosidade ou semelhantes). F também pode ser selecionado para modificar as propriedades mecânicas, tais como módulo ou temperatura de transição vítrea. A propriedade pode afetar a produção e/ou uso do composto. Por exemplo, quando F é um grupo carregado, a presença do grupo carregado pode afetar um processo de polimerização de emulsão usado para a fabricação do polímero iônico e/ou as propriedades finais do polímero iônico, e, assim, seu uso.

F pode ser um álcool, carbóxi ácido, sal de carbóxi ácido, carbóxi (alquila C_{1-24}) éster, carbóxi (hidroxialquila C_{1-24}) éster, -NR'R" (em que cada R' e R" é independentemente hidrogênio ou alquila C_{1-24}), tio, carbamila, carbamoila, alquila C_{1-24}, alquenila C_{2-24}, alquinila C_{2-24}, cicloalquila C_{3-8}, heterocicloalquila C_{3-7}, arila C_{6-12} ou heteroarila C_{3-11}, ou dois grupos F nos átomos de carbono adjacentes podem formar um anel cicloalquila ou heterocicloalquila de 5 ou 6 membros, incluindo os átomos de carbono, em que os grupos hidrocarbila precedentes podem ser não substituídos ou substituídos com um carbóxi ácido, sal de carbóxi ácido, carbóxi (alquila C_{1-24}) éster, carbóxi (hidróxi alquila C_{1-24}) éster, -NR'R" (em que cada R' e R" é independentemente hidrogênio ou alquila C_{1-24}) tio, carbamila, carbamoila, nitrila, oxo (=O), ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes. Em uma modalidade, R^4 e R^5 são hidrogênio, R^6 é metila ou hidrogênio, e R^7 é um ácido carboxílico, éster, ou sal, especificamente, um ácido carboxílico. Em uma outra modalidade, o grupo F é derivado da reação de ácido acrílico, ácido metracrílico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido maleico, anidrido maleico, anidrido itacônico, maleimida, butadieno, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes como um comonômero, conforme descrito abaixo.

G no polímero iônico da fórmula VI é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila

C_{1-30} tendo uma valência c + d + 1. G é um resíduo de uma molécula de reticulação tendo pelo menos dois (especificamente, c + d + 1) sítios de insaturação etilênica, em que a reticulação pode ocorrer após a polimerização, conforme descrito abaixo. Conforme apresentado abaixo nas definições, um grupo hidrocarbila, conforme usado neste relatório significa um grupo tendo o número especificado de átomos de carbono e valência apropriada, tendo em vista o número de substituições mostradas na estrutura. Grupos hidrocarbila contêm pelo menos carbono e hidrogênio, e, opcionalmente, podem conter 1 ou mais (por exemplo, 1 a 8) heteroátomos selecionados a partir de N, O, S, Si, P, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes. Grupos hidrocarbila podem ser substituídos ou não substituídos. Quando G é uma ligação única, d = 0, e a molécula de reticulação é butadieno.

Mais especificamente, G pode ser uma ligação única ou um alquila C_{1-12} substituído com 0 a 6 grupos oxicarbonila, 0 a 6 grupos aminocarbonila ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, alquenila C_{2-12} substituído com 0 a 6 grupos oxicarbonila, 0 a 6 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, alquinila C_{2-12} substituído com 0 a 6 grupos oxicarbonila, 0 a 6 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, cicloalquila C_{3-8} substituído com 0 a 4 grupos oxicarbonila, 0 a 4 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, heterocicloalquila C_{3-8} substituído com 0 a 4 grupos oxicarbonila, 0 a 4 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, arila C_{6-12} substituído com 0 a 6 grupos oxicarbonila, 0 a 6 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, heteroarila C_{3-12} substituído com 0 a 4 grupos oxicarbonila, 0 a 4 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, ou grupos C_{2-24} (alquilóxi $C_{1-4})_e$(alquila C_{1-4}) em que e = 1 - 16 substituído com 0 a 6 grupos oxicarbonila, 0 a 6 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes. Tipos específicos de grupos G incluem éteres, triacrilatos, amidas, alilas e isocianuratos.

No polímero iônico VI, q, r, s, e t são usados para definir a razão molar de cada uma entre as unidades, e não são intencionados a implicar na estrutura do polímero ou na distribuição das unidades no polímero. Assim, cada uma entre as unidades q, r, s e t pode ser aleatoriamente ou não aleatoriamente arranjada, ou algumas unidades podem ser aleatoriamente arranjadas e algumas não aleatoriamente arranjadas (por exemplo, em blocos). Além disso, os valores de q, r, s e t podem variar independentemente para cada fragmento de polímero reticulado, isto é, os valores de q, r, s, e t no principal fragmento de polímero de VI pode ser diferente dos valores de q, r, s, e t no número c de cadeias reticuladas a G. Será entendido que o número c dos fragmentos de polímero reticulados a G pode ainda conter unidades t (-CR^1R^2-CR^3G-) derivadas do monômero de reticulação, conforme descrito abai-

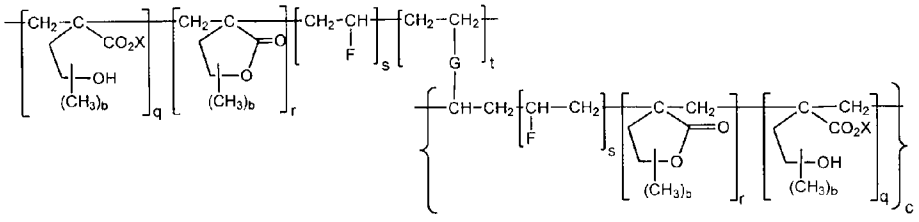
xo, mas, para esclarecimento, tais unidades não foram mostradas na fórmula VI.

Os valores de q, r, s, e t no polímero iônico VI variarão, dependendo do comprimento global do polímero e do grau de hidrólise, conforme descrito em mais detalhes abaixo, assim como a razão de monômeros usados para formar o polímero. Em uma modalidade, a razão molar de q : r : s : t = (99,99 - 0,1) : (0 - 99,9) : (0 - 98) : (0 - 30), contanto que pelo menos uma unidade s ou uma unidade t esteja presente. Em uma modalidade específica, a razão molar de q : r : s : t = (90 - 10) : (9 - 80) : (0 - 40) : (0,1 - 25); mais especificamente, q : r : s : t = (80 - 20) : (18 - 70) : (0 - 40) : (1 - 20); ainda mais especificamente, q : r : s : t = (70 - 30) : (27 - 60) : (0 - 40) : (3 - 10). Ainda em uma outra modalidade, q : r : s : t = (99,8 - 0,1) : (0,1 - 99,7) : (0,1 - 50) : (0,1 - 30), ou (90 - 10) : (8 - 80) : (1 - 40) : (1 - 25); mais especificamente, q : r : s : t = (80 - 20) : (16 - 70) : (2 - 40) : (2 - 20); ainda mais especificamente, q : r : s : t = (70 - 30) : (14 - 60) : (3 - 40) : (3 - 10). Ainda em uma outra modalidade, q : r : s : t = (99,8 - 0,1) : (0,1 - 98) : (0,1 - 50) : (0 - 30), ou (90 - 10) : (8 - 80) : (1 - 40) : (0 - 25); mais especificamente, q : r : s : t = (80 - 20) : (16 - 70) : (2 - 40) : (0 - 20); ainda mais especificamente, q : r : s : t = (70 - 30) : (14 - 60) : (3 - 40) : (0 - 10).

O número total de unidades da estrutura q + r + s + t no polímero iônico VI (q + r + s + t não contando as unidades em c) pode ser 3 a 30.000, especificamente, 3 a 10.000, especificamente, 6 a 5.000, 9 a 1.000, 12 a 500 ou 15 a 100. Em uma modalidade, q + r + s + t = 3 - 50, especificamente, 3 - 40, 3 - 30, 3 - 20, 3 - 10, ou 3 - 5. Em uma outra modalidade, q + r + s + t = 50 - 5.000, especificamente, 100 - 1.000, ainda mais especificamente, 100 - 500.

O número do fragmentos de polímero c e grupos etilenicamente insaturados d por unidade de reticulador depende do número de grupos etilenicamente insaturados no monômero reticulador e do grau ao qual os grupos etilenicamente insaturados reagem. Consequentemente, c = 0 - 5 e d = 0 - 5, contanto que c + d = 1 - 5. Alternativamente, c = 1 - 5 e d = 0 - 4, contanto que c + d = 1 - 5, ou c = 2 - 5 e d = 0 - 3, contanto que c + d = 1 - 5. Quando d = 0, todas as unidades etilenicamente insaturadas no monômero de reticulação reagiram durante a polimerização.

Em uma modalidade específica, R^1, R^2 e R^3 no polímero iônico da fórmula VI são hidrogênio e d = 0, para fornecer um polímero iônico da fórmula VIc,

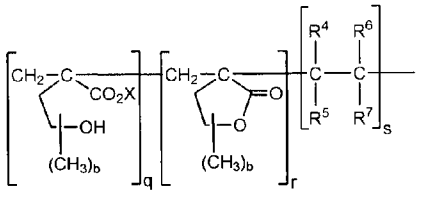


VIc

em que X, F, G, c, q, r, s, e t são definidos na fórmula VI. Novamente, será entendi-

do que o número c de fragmentos de polímeros reticulados a G pode ainda conter unidades t (-CR^1R^2-CR^3G-) derivadas do monômero de reticulação, conforme descrito abaixo, mas, para esclarecimento, tais unidades não foram mostradas na fórmula VIc.

Em uma modalidade específica do polímero iônico VI, quando t é zero, os polímeros iônicos são da fórmula VIa



VIa

em que

cada b = 0 ou 1;

cada X é independentemente um hidrogênio, 1/z de um íon metálico de carga z, uma base nitrogenada protonada, ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído;

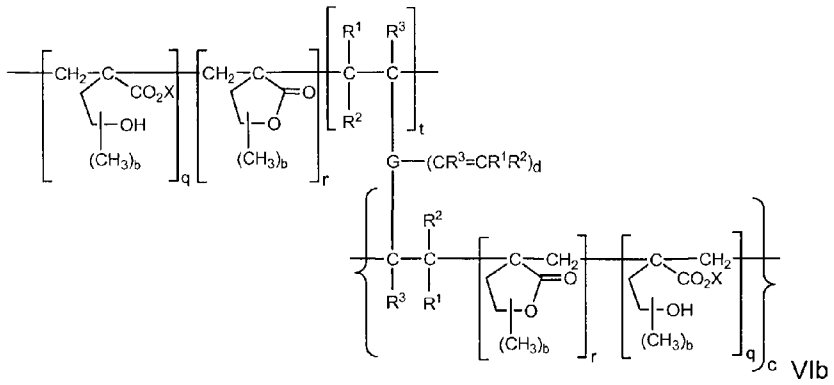
a razão molar de q : r : s = (99,99 - 0,1) : (0 - 99,89) : (0,01 - 99,9); e

R^4, R^5, R^6 e R^7 são, independentemente, um hidrogênio, alquila C_{1-4} ou F, em que pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6 e R^7 são F, F é um substituinte funcional que comunica uma propriedade ao polímero VI, e F é o mesmo ou diferente em cada exemplo.

No polímero iônico VIa, os valores de q, r, e s variam dependendo do comprimento global do polímero e do grau de hidrólise, conforme descrito em mais detalhes abaixo, assim como a razão de monômeros usados para formar o polímero. Em uma modalidade, a razão molar de q : r : s = (99,9 - 0,1) : (0 - 99,89) : (0,01 - 98). Em uma modalidade específica, a razão molar de q : r : s = (90 - 10) : (0 - 89) : (1 - 90), ou q : r : s = (90 - 10) : (0 - 50) : (1 - 75); mais especificamente, q : r : s = (80 - 20) : (0 - 75) : (5 - 40); ainda mais especificamente, q : r : s = (70 - 30) : (0 - 60) : (10 - 40). Ainda em uma outra modalidade, q : r : s = (99,8 - 0,1) : (0,1 - 99,8) : (0,1 - 50), ou (98 - 10) : (1 - 89) : (1 - 40); mais especificamente, q : r : s = (80 - 20) : (5 - 75) : (5 - 40); ainda mais especificamente, q : r : s = (70 - 30) : (10 - 60) : (10 - 40).

O número total de unidades da estrutura q + r + s no polímero VIa (q + r + s) pode ser 3 - 30.000, especificamente, 6 - 5.000, 9 - 1.000, 12 - 500, ou 15 - 100. Em uma modalidade, q + r + s = 3 - 50, especificamente, 3 - 40, 3 - 30, 3 - 20, 3 - 10 ou 3 - 5. Em uma outra modalidade, q + r + s = 50 - 5.000, especificamente, 100 - 1.000, ainda mais especificamente, 100 - 500.

Em uma outra modalidade específica do polímero iônico VI, quando s é zero, os polímeros iônicos são da fórmula VIb



VIb

em que

cada b = 0 ou 1;

cada X é independentemente um hidrogênio, 1/z de um íon metálico de carga z, uma base nitrogenada protonada, ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído;

a razão molar de q : r : t = (99,99 - 0,1) : (0 - 99,89) : (0,01 - 30); e

R^1, R^2, e R^3 são, independentemente, um hidrogênio ou alquila C_{1-4};

G é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C_{1-30}; e

para cada exemplo de t, c = 0 - 5 e d = 0 - 5, contanto que c + d = 1 - 5, e em que q e r presentes em c sejam independentes de qualquer outro valor de q e r.

No polímero iônico VIb, os valores de q, r, e t variam, dependendo do comprimento global do polímero e do grau de hidrólise, conforme descrito em mais detalhes abaixo, assim como a razão de monômeros usados para formar o polímero. Em uma modalidade, a razão molar de q : r : t = (99,9 - 0,1) : (0 - 99,89) : (0,01 - 30). Em uma modalidade específica, a razão molar de q : r : t = (90 - 10) : (0 - 89) : (1 - 30), ou q : r : t = (90 - 10) : (0 - 50) : (1 - 20); mais especificamente, q : r : t = (80 - 20) : (0 - 75) : (5 - 10); ainda mais especificamente, q : r : t = (70 - 30) : (0 - 60) : (10 - 10). Ainda em uma outra modalidade, q : r : t = (99,8 - 0,1) : (0,1 - 99,8) : (0,1 - 30) ou (98 - 10) : (1 - 89) : (1 - 20); mais especificamente, q : r : t = (80 - 20) : (5 - 75) : (5 - 20); ainda mais especificamente, q : r : t = (70 - 30) : (10 - 60) : (10 - 20). A massa molecular média em peso do polímero VIa pode ser de até 3.000.000 g/mol. Em uma modalidade, a massa molecular média em peso é de 250 a 3.000.000 g/mol, especificamente, de 250 a 2.000.000 g/mol, mais especificamente, de 250 a 1.000.000 g/mol, e, mais especificamente, de 250 a 950,000 g/mol. Também é possível que a massa molecular média em peso do polímero IVa seja de 65.000 a 3.000.000 g/mol, ou 250.000 a 3.000.000 g/mol.

O número total de unidades da estrutura q + r + t no polímero VIb (q + r + t) pode ser 3 - 30.000, especificamente, 6 - 5.000, 9 - 1.000, 12 - 500 ou 15 - 100. Em uma modalidade, q + r + t = 3 - 50, especificamente, 3 - 40, 3 - 30, 3 - 20, 3 - 10, ou 3 - 5. Em uma outra modalidade, q + r + t = 50 - 5.000, especificamente, 100 - 1,000, ainda mais especificamente, 100 - 500. A massa molecular média em peso do polímero VIb pode ser de até 3.000.000

g/mol. Em uma modalidade, a massa molecular média em peso é de 250 a 3.000.000 g/mol, especificamente, de 250 a 2.000.000 g/mol, mais especificamente, de 250 a 1.000.000 g/mol, e, mais especificamente, 250 a 950.000 g/mol. Também é possível que a massa molecular média em peso do polímero IVb seja de 65.000 a 3.000.000 g/mol, ou 250.000 a 3.000.000 g/mol.

Qualquer um entre os polímeros iônicos I precedentes, VI, VIa, VIb, e VIc pode compreender unidades de repetição adicionais na estrutura do polímero. Um tipo de unidade de repetição adicional surge da polimerização do tipo 1,4 de butadieno, que incorpora unidades C4 insaturadas na estrutura.

O polímero do tipo ácido carboxílico da fórmula I e os polímeros do tipo ácido carboxílico da fórmula VI (que, conforme observado acima, inclui os polímeros iônicos VIa, VIb e VIc), em que X é hidrogênio, podem ser substancialmente solúveis em álcoois C_{1-4}, tais como metanol, etanol ou álcool isopropílico, e, substancialmente, insolúveis em água. Entretanto, o polímero iônico neutralizado I e polímeros iônicos neutralizados da fórmula VI, em que X é um íon metálico ou contraíon de organoamônio, podem ser solúveis em água ou ter uma fração solúvel em água. Dependendo do comonômero no polímero iônico VIa, o polímero iônico neutralizado VIa pode ser solúvel em água ou ter uma fração solúvel em água. O polímero do tipo ácido carboxílico pode ser convertido nos polímeros iônicos neutralizados correspondentes através da neutralização dos grupos ácido ou saponificação dos grupos lactona, por exemplo, através da reação com um material alcalino. Em geral, quanto maior o grau de neutralização, maior a solubilidade em água. Em uma modalidade, pelo menos 10 % em mol dos grupos ácido/lactona são neutralizados/saponificados, especificamente, pelo menos 20 % em mol, pelo menos 30 % em mol, pelo menos 40 % em mol, pelo menos 50 % em mol, pelo menos 60 % em mol, pelo menos 70 % em mol, pelo menos 80 % em mol, ou, mais especificamente, pelo menos 90 % em mol. Em uma modalidade, essencialmente 100 % em mol dos grupos ácido/lactona são neutralizados/saponificados.

A porção solúvel dos polímeros iônicos I e VI (que inclui VIa e VIb) pode ter uma massa molecular média em peso (Mw) de 250 - 3.000.000 g/mol, especificamente, 250 - 2.000.000, 250 - 1.000.000 ou 250 - 900.000 g/mol.

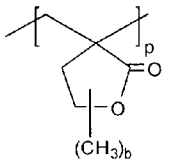
Os polímeros iônicos I, VI, VIa e VIb podem ter uma absorção de água de pelo menos 0,01 grama de água por grama do polímero iônico I ou polímero iônico VI, respectivamente, especificamente, 0,1 - 1000, especificamente, 0,5 - 500 ou 1 - 250 ou 1 - 100 gramas de fluido por grama do polímero iônico quando o fluido é água DI. A absorção de água pode ser medida sob uma carga de 3 libras por polegadas quadradas (psi). Os polímeros iônicos I, VI, VIa e VIb podem ter uma absorção de solução salina (solução de NaCl a 0,9 % em água) de pelo menos 0,1 - 500 grama de solução salina por grama do polímero iônico I ou polímero iônico VI, especificamente, 0,25 - 250, ou 0,5 - 100 ou 1 - 50 gramas de fluido por

grama do polímero iônico.

Os polímeros iônicos reticulados de I, VI, VIa e VIb podem ter uma absorção de água sob a carga de pelo menos 0,1 grama de água por grama do polímero iônico especificamente, 0,1 - 100, especificamente, 0,5 - 50, ou 1 - 30 gramas de fluido por grama do polímero iônico I ou polímero iônico VI, respectivamente. A absorção de água pode ser medida sob uma carga de 3 libras por polegadas quadradas (psi).

Os polímeros iônicos I, VI, VIa e VIb podem ter uma solubilidade em água de pelo menos 10 % em peso, 20 % em peso, 30 % em peso, 40 % em peso, 50 % em peso, 60 % em peso, 70 % em peso, 80 % em peso, ou 90 % em peso, especificamente, 10 - 90 % em peso, 10 - 80 % em peso, 10 - 70 % em peso, 10 - 60 % em peso, 10 - 50 % em peso, 10 - 40 % em peso ou 10 - 30 % em peso.

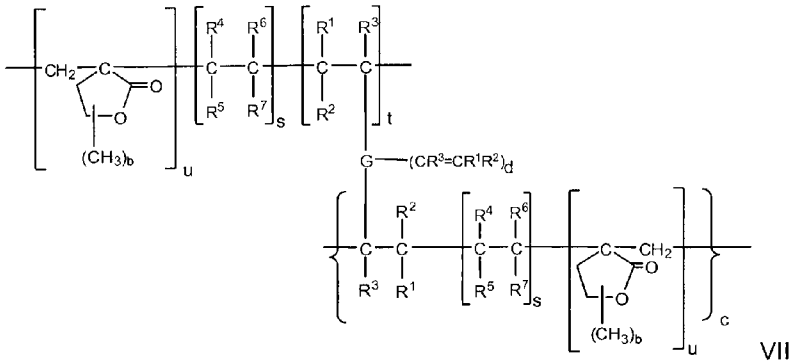
Em uma modalidade, os polímeros iônicos I, VI, VIa e VIb podem ter uma temperatura de transição vítrea (Tg) de -20 a 220 °C quando medida a 50 % de umidade, de acordo com ASTM D3418. Em uma outra modalidade, os monômeros e razões de monômeros são selecionados para fornecer os polimeros iônicos I, VI, VIa e VIb tendo uma Tg maior do que 50 °C, maior do que 100 °C, maior do que 120 °C, maior do que 150 °C ou maior do que 200 °C; e uma Tg menor do que 350 °C, menor do que 300 °C, menor do que 250 °C ou menor do que 220 °C, quando medida a 50 % de umidade, de acordo com ASTM D3418. Em uma outra modalidade, onde as unidades s estão presentes, ou outras unidades estão na estrutura (por exemplo, unidades que surgem da adição 1,4 de butadieno), os polímeros iônicos VI, VIa e VIb podem ter uma Tg menor do que 50 °C quando medida a 50 % de umidade, de acordo com ASTM D3418. A Tg dos polímeros iônicos é medida depois da secagem, por exemplo, depois da secagem em um peso constante a 50 °C. Os polímeros iônicos I, VI, VIa e VIb podem ser obtidos através da abertura do anel da lactona polimérica correspondente. Em particular, o polímero iônico I pode ser produzido através da abertura do anel da poli(lactona) II correspondente



II

em que cada b = 0 ou 1 e p = m + n, conforme descrito na fórmula I.

O polímero iônico VI pode ser obtido através da abertura do anel da lactona polimérica correspondente. Em particular, o polímero iônico VI pode ser produzido através da abertura do anel da poli(lactona) VII correspondente



VII

em que

cada b = 0 ou 1;

cada X é independentemente um hidrogênio, 1/z de um íon metálico de carga z, uma base nitrogenada protonada ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído;

a razão molar de u : s : t = (99,99 - 2) : (0 - 98) : (0 - 30), em que s + t = pelo menos 1;

R^1, R^2 e R^3 são, independentemente, um hidrogênio ou alquila C_{1-4};

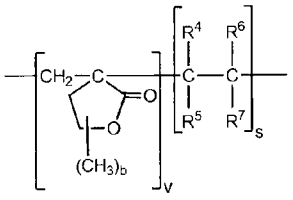
G é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C_{1-30};

R^4, R^5, R^6 e R^7 são, independentemente, um hidrogênio, alquila C_{1-4} ou F, em que pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6 e R^7 são F e F é o mesmo ou diferente em cada exemplo; e

quando t não é zero, c = 1 - 5 e d = 0 - 4, contanto que c + d = 1 - 5.

Novamente, será entendido que no polímero iônico da fórmula VII, u, s e t são usados para definir a razão molar de cada uma entre as unidades, e não são intencionados a implicar na estrutura do polímero ou na distribuição das unidades no polímero. Assim, cada uma entre as unidades u, s e t pode ser aleatoriamente ou não aleatoriamente arranjada, ou algumas unidades podem ser aleatoriamente arranjadas e algumas não aleatoriamente arranjada (por exemplo, em blocos). Além disso, os valores de u, s e t podem variar independentemente para cada fragmento de polímero reticulado, isto é, os valores de u, s, e t no principal fragmento de polímero de VII podem ser diferentes dos valores de u, s e t no número c das cadeias reticuladas a G. Além disso, o número c dos fragmentos de polímero reticulado a G podem ainda conter unidades t (-CR^1R^2-CR^3G-) derivadas do monômero de reticulação, conforme descrito abaixo, mas, para esclarecimento, tais unidades não foram mostradas na fórmula VII.

O polímero iônico VIa, certamente, pode ser obtido através da abertura do anel da lactona polimérica correspondente VII, conforme descrito acima, em que t = 0. Em particular, o polímero iônico VIa pode ser produzido através da abertura do anel da poli(lactona) X correspondente



X

em que

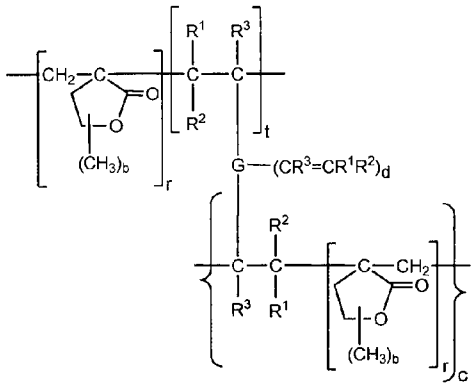
cada b = 0 ou 1;

cada X é independentemente um hidrogênio, 1/z de um íon metálico de carga z, uma base nitrogenada protonada ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído;

a razão molar de v : s = (0,1 - 99,9) : (0,1 : 99,9); e

R^4, R^5, R^6 e R^7 são, independentemente, um hidrogênio, alquila C_{1-4} ou F, em que F é um grupo funcional que comunica uma propriedade ao polímero VIa, e pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6 e R^7 são F, em que F é o mesmo ou diferente em cada exemplo.

Similarmente, o polímero iônico VIb pode ser obtido através da abertura do anel da lactona polimérica correspondente VII, conforme descrito acima, em que s = 0. Em particular, o polímero iônico VIb pode ser produzido através da abertura do anel da poli(lactona) VIIb correspondente



VIIb

em que

cada b = 0 ou 1;

cada X é independentemente um hidrogênio, 1/z de um íon metálico de carga z, uma base nitrogenada protonada ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído;

a razão molar de q : r : t = (99,99 - 0,1) : (0 - 99,89) : (0,01 - 30);

R^1, R^2 e R^3 são, independentemente, um hidrogênio ou alquila C_{1-4};

G é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C_{1-30}; e

para cada exemplo de t, c = 0 - 5 e d = 0 - 5, contanto que c + d = 1 - 5, e em que q e r presentes em c sejam independentes de qualquer outro valor de q e r.

A abertura do anel da(s) poli(lactona)s da fórmula II e fórmula VII (que inclui as fór-

mulas VIIa e VIIb) pode ser realizada através de processos, tais como saponificação. Depois da saponificação, X em polímeros iônicos I e VI é o contraíon da base usada para a saponificação, por exemplo, K^+ se KOH, ou Na^+ se NaOH é usado como a base. Os processos de precipitação e troca de sal conhecidos podem ser usados para obter os vários sais ou a forma de ácido a partir dos sais as-sintetizados do polímero iônico I e do polímero iônico VI.

As poli(lactona)s II e VII (que inclui VIIa e VIIb) podem ser saponificadas usando uma base, tal como um óxido ou um hidróxido de um íon metálico dos Grupos IA, IIA, IIIA, IVA, VA, IIB, IVB, VIIB, VIIIB, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os grupos precedentes, ou um sal de tetra(alquila C_{1-12})amônio. Uma base forte, tal como hidróxido de lítio, hidróxido de sódio, t-butóxido de potássio, hidróxido de potássio, ou semelhantes, pode ser usada para obter os sais poliméricos correspondentes. Uma combinação compreendendo pelo menos uma entre as bases precedentes pode ser usada. Hidróxido de sódio, t-butóxido de potássio e hidróxido de potássio podem ser especificamente, mencionados. Hidróxido de amônio também pode ser usados. Em alguns casos, os sais de compostos de tetraorganoamônio podem ser usados, por exemplo, os sais de haleto dos compostos de tetra(alquila C_{1-12})amônio.

Durante a saponificação, as condições básicas podem ser mantidas em todos os tempos em todas as localizações na reação, de modo a minimizar as reações laterais usando agitação e limitação adequadas, estequiometricamente equivalentes, ou excesso de base. Para obter altos níveis de hidrólise, um excesso de cerca de 5 a 200 % sobre a quantidade teórica de base pode ser usado para prevenir reações laterais a partir de quantidades de consumo de base além da quantidade exigida para a reação de todos os grupos éster desejados. Por outro lado, também é preferido evitar concentrações excessivamente altas de base, pois altas concentrações de base também podem promover reações laterais indesejadas. Em uma modalidade, o teor molar da base é igual ou menor do que 5 vezes o número de unidades monoméricas de u no polímero, mais especificamente, menor do que uma vez o número de unidades monoméricas de u no polímero.

A temperatura durante a saponificação pode variar amplamente, dependendo das outras condições, tais como reagente e tempo de reação, e pode ser, por exemplo, de 35 a 200 °C, 55 a 180 °C ou 80 a 140 °C.

A quantidade de água presente durante a saponificação pode variar amplamente e o nível ideal para o uso com qualquer combinação particular das outras condições pode ser determinado através de experimentação de rotina. Um solvente pode estar presente durante a saponificação. Se um solvente volátil, tal como cloreto de metileno, está presente, uma temperatura alta o suficiente e uma pressão baixa o suficiente para remover eficazmente qualquer solvente da lactona quase imediatamente após entrar em uma zona de saponificação de um processo de saponificação podem ser selecionadas. Quando o solvente é cloreto

de metileno ou tetraidrofurano, a pressão atmosférica é satisfatória.

Tempo de reação suficiente é fornecido para a reação de saponificação proceder no grau desejado, por exemplo, essencialmente até a conclusão. Com a seleção apropriada das outras condições (por exemplo, concentração do reagente de saponificação, concentrações do reagente, temperatura, tamanho de partícula da poli(lactona), estrutura química da poli(lactona), e semelhantes), a reação pode ser concluída em quatro horas ou menos.

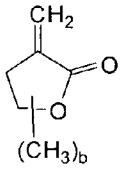
Durante a saponificação, a operação pode ser batelada, semicontínua ou contínua, e taxas de adição dos reagentes podem variar amplamente. A taxa ideal de adição pode ser determinada por experimentação de rotina. Um taxa que é muito alta pode causar aglomeração indesejada de partículas sólidas, formação de espuma excessiva como qualquer solvente ferve, dificuldade no controle de temperatura, ou acúmulo excessivo de reagentes, por exemplo. Um taxa que é muito baixa pode resultar em volume de reação excessivo para uma taxa de produção fornecida, e pode causar reação incompleta, se resulta em pouco tempo disponível para a conclusão da reação depois que todos os reagentes foram adicionados. A saponificação pode ser conduzida através da adição do polímero de lactona e da base a uma zona de reação de um processo de saponificação, simultaneamente. Se um processo de batelada é usado, a adição de base antes do início da adição da lactona pode ser usada, de modo a manter um excesso desejado da base por toda a reação. A lactona pode ser diretamente adicionada à zona de saponificação, com ou sem um solvente.

Vários métodos podem ser usados para recuperar os polímeros iônicos I e VI a partir da mistura de reação resultante da saponificação. A menos que desejado, tais condições não devem expor o polímero iônico a condições que causam despolimerização, tais como temperaturas excessivamente altas durante períodos de tempo prolongados. Consequentemente, o pH pode ser mantido entre 6 a 9,5 ou 8 a 9, acima de 9,5 ou acima de 10.0. O produto pode ser recuperado como uma solução, pasta fluida, gel, torta úmida ou sólido seco, dependendo do uso intencionado. Se o produto é seco, a exposição excessiva à alta temperatura é evitada para prevenir a degradação e/ou excesso de reticulação. Em uma modalidade, o polímero saponificado é isolado através de filtragem e secagem sob vácuo na temperatura ambiente até que o peso constante é atingido. Em uma outra modalidade, o saponificado polímero é neutralizado a um pH menor do que 9,0, por exemplo, pH 5,7 a 9,0, depois isolado e seco, por exemplo, sob vácuo, em um peso constante na temperatura ambiente.

Os polímeros iônicos I e VI (que inclui VIa e VIb) podem ser obtidos em rendimentos maiores do que 50 % de teoria, maiores do que 75 % de teoria, maiores do que 80 % de teoria, maiores do que 85 % de teoria, maiores do que 90 % de teoria ou maiores do que 93 % de teoria, até 100 % de teoria.

A poli(lactona) II pode ser obtida através da polimerização da lactona correspondente. Por exemplo, a poli(lactona) II pode ser obtida através da polimerização da lactona

etilenicamente insaturada III correspondente

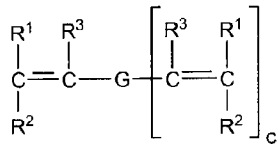


III

em que cada b = 0 ou 1.

As poli(lactona)s VII, VIIa e VIIb podem ser obtidas através da copolimerização da lactona III etilenicamente insaturada, qualquer comonômero adicional, e um monômero de reticulação, onde presente. O monômero de reticulação é um monômero tendo pelo menos dois grupos etilenicamente insaturados polimerizáveis. Os grupos podem reagir, tal que o comonômero de reticulação é incorporado em uma primeira estrutura polimérica por intermédio de um primeiro grupo etilenicamente insaturado e em uma segunda estrutura polimérica por intermédio de um segundo grupo etilenicamente insaturado, conforme os monômeros são polimerizados.

Por exemplo, a poli(lactona) VII e VIIb pode ser obtida através da polimerização do monômero de lactona III com um monômero adicional, por exemplo, um monômero de reticulação da fórmula VIII.



VIII

Na fórmula VIII, R^1, R^2 e R^3 são, independentemente, hidrogênio ou alquila C_{1-4}. Em uma modalidade, R^1 e R^2 são hidrogênio e R^3 é um alquila C_{1-4}, especificamente, metila. Em uma outra modalidade, R^1, R^2 e R^3 são hidrogênio.

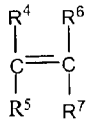
O grupo G na fórmula VIII é o mesmo da fórmula VI, e c = 1 - 5, especificamente, 1 - 4, ainda mais especificamente, 1 - 3. Em particular, G na fórmula VIa pode ser uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C_{1-30} tendo uma valência c, por exemplo, um alquila C_{1-12} substituído com 0 - 6 grupos oxicarbonila, 0 - 6 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, alquenila C_{2-12} substituído com 0 - 6 grupos oxicarbonila, 0 - 6 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, alquinila C_{2-12} substituído com 0 - 6 grupos oxicarbonila, 0 - 6 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, cicloalquila C_{3-8} substituído com 0 - 4 grupos oxicarbonila, 0 - 4 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, heterocicloalquila C_{3-8} substituído com 0 - 4 grupos oxicarbonila, 0 - 4 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, arila C_{6-12} substituído com 0 - 6 grupos oxicarbonila, 0 - 6 grupos aminocarbonila ou uma combinação compre-

endendo pelo menos um entre os precedentes, heteroarila C_{4-12} substituído com 0 - 4 grupos oxicarbonila, 0 - 4 grupos aminocarbonila ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, grupos C_{2-24} (alquilóxi $C_{1-4})_e$(alquila C_{1-4})) em que e = 1 - 16 substituído com 0 - 6 grupos oxicarbonila, 0 - 6 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes.

Monômeros de reticulação exemplares da fórmula VIII incluem compostos de N,N'-(alquila C_{1-12})bisacrilamida, N,N'-(alquila C_{1-12})bismetacrilamida, um éster di-, tri-, tetra-, penta-, ou hexa(met)acrílico de um poliol C_{1-12}, um éster di-, tri-, tetra-, penta- ou hexa(met)acrílico de um alquileno-óxido poliol C_{1-24}, um mono-, di-, tri-, tetra-, poliéster ou superior de um mono- di-, tri-, tetra-, ou ácido carboxílico superior tendo 2 - 6 insaturações terminais, um di-, tri-, tetra-, penta-, ou hexa(met)alil(alcano C_{1-12}), e arila C_{6-12} di-, tri- e tetravinil substituído. Uma combinação de grupos etilenicamente insaturados diferentes pode ser usada, por exemplo, uma combinação de um grupo alila e um grupo (met)acriloila.

Monômeros de reticulação exemplares específicos VIII incluem N,N-metileno bisacrilamida, N,N'-metilenobismetacrilamida, 1,2-, 1,3- e 1,4-butanodiol di(met)acrilato, etilenoglicol diacrilato, etilenoglicol dimetacrilato, propileno glicol diacrilato, propileno glicol dimetacrilato, dietilenoglicol diacrilato, dietilenoglicol dimetacrilato, trietilenoglicol diacrilato, trietilenoglicol dimetacrilato, polietileno-óxido glicol diacrilato, polietileno-óxido glicol dimetacrilato, dipropilenoglicol diacrilato, dipropilenoglicol dimetacrilato, trietilenoglicol diacrilato, trietilenoglicol dimetacrilato, glicerol diacrilato, glicerol dimetacrilato, glicerol triacrilato, glicerol trimetacrilato, 1,2- e 1,3-propanodiol diacrilato, 1,2- e 1,3-propanodiol dimetacrilato, 1,2-, 1,3-, 1,4, 1,5- e 1,6-hexanodiol diacrilato,1,2-, 1,3-, 1,4, 1,5- e 1,6-hexanodiol dimetacrilato, 1,2- e 1,3-ciclo-hexanodiol diacrilato, 1,2- e 1,3-ciclo-hexanodiol dimetacrilato, pentaeritritol diacrilato, pentaeritritol dimetacrilato, pentaeritritol triacrilato, pentaeritritol trimetacrilato, pentaeritritol tetraacrilato, pentaeritritol tetrametacrilato, trimetilolpropano triacrilato, trimetilolpropano trimetacrilato, trimetilolpropano triacrilato etoxilado, trimetilolpropano trimetacrilato etoxilado, tris (2-hidroxietil) isocianurato tri(met)acrilato, triallil isocianurato, alil(met)acrilato, pentaeritritol dialil éter, pentaeritritol trialil éter, pentaeritritol tetra-alil éter, dialil éter, tetraliloxietano, tetraliloxipropano, tetraliloxibutano, divinilbenzeno, diviniltolueno, divinil xileno, trivinil benzeno e divinil éter. Outros monômeros de reticulação conhecidos na técnica tendo dois ou mais grupos etilenicamente insaturados, em particular, grupos vinila ou alila, podem ser usados.

Em uma outra modalidade, a poli(lactona) VII e VIIa pode ser obtida através da polimerização da monômero de lactona III com pelo menos um comonômero, em que o comonômero comunica funcionalidade, por exemplo, um comonômero da fórmula XI



XI

em que

R^4, R^5, R^6 e R^7 são, independentemente, um hidrogênio, alquila C_{1-4} ou um substituinte F, em que pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6 e R^7 são F conforme descrito na fórmula VI, e F é o mesmo ou diferente em cada exemplo. Conforme debatido acima, o substituinte F é um grupo funcional que comunica uma propriedade ao polímero iônico VI. Exemplos específicos do monômero XI incluem ácido acrílico, ácido metracrílico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido maleico, anidrido maleico, anidrido itacônico ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes.

A concentração relativa de cada um entre os monômeros na polimerização é selecionada com base nos valores desejados de u, s e t. Por exemplo, quando t é 0, o monômero de reticulação VIII não está presente, e quando s é 0, o monômero funcional XI não está presente. Em uma modalidade, quando t é 0, o número total de unidades u + s = 2 - 30.000, mas, em uma outra modalidade, o número total de unidades u + s = 2.000 - 30.000, ou 2.555 - 30,000, tal que a massa molecular média em peso da poli(lactona) VII e VIIa é maior do que 200.000 g/mol. Uma combinação de monômeros de reticulação VIII diferentes pode ser usada, e uma combinação de monômeros XI diferentes pode ser usada.

Os métodos para a polimerização dos compostos com insaturação etilênica são conhecidos na técnica. A conversão do monômero em polímero pode ser efetuada através de um grande número de parâmetros de reação, tais como temperatura, grau de diluição, tempo de reação, nível de catalisador ativo, distribuição de comprimento de cadeia, escolha do solvente, escolha do catalisador e outras variáveis. A seleção de uma combinação apropriada de tais variáveis para obter uma alta conversão pode ser realizada através de experimentação de rotina, tendo em vista a presente divulgação.

Um solvente pode ser usado durante a polimerização para manter uma viscosidade aceitável, e é, tipicamente, um solvente polar ou não polar aprótico, por exemplo, dimetil formamida (DMF), benzeno, tetraidrofurano (THF), um hidrocarboneto halogenado, tal como diclorometano, e, quando a polimerização da emulsão é usada, água. O solvente pode ser miscível com o polímero e outros reagentes, embora não entrando em reações laterais indesejadas. A quantidade de solvente usado pode variar amplamente e a quantidade ideal pode ser determinada através de experimentação de rotina. Pouco solvente pode resultar em viscosidade excessiva da mistura de reação, reações lentas, e semelhantes, embora um excesso possa resultar em volume de reação excessivo, custos de recuperação de solvente excessivos, e uma conversão indesejavelmente baixa de monômero em polímero durante a polimerização.

A polimerização pode ser batelada, semibatelada ou contínua, e pode incluir a polimerização da emulsão. Em cada caso, tempo suficiente é fornecido após a mistura dos componentes e realização da temperatura de reação final para permitir a que a conversão

do monômero em polímero atinja o nível desejado. Usualmente, o nível desejado estaria próximo à conversão de equilíbrio correspondente às condições finais. O tempo para atingir o equilíbrio varia com tais condições, tais como temperatura, viscosidade e nível de catalisador. O tempo de reação ideal pode ser determinado para qualquer combinação particular de condições através de experimentação de rotina. Resultados satisfatórios são obtidos na pressão atmosférica, embora pressões mais altas ou mais baixas possam ser usadas. A polimerização da emulsão pode fornecer um polímero em água (por exemplo, partículas do polímero em água), e fornecer um polímero de alto peso molecular sem o uso de um solvente orgânico e em um processo, em que as etapas de isolamento e recuperação podem ser omitidas, se desejado.

Quando a polimerização da emulsão é usada, um tensoativo aniônico, não iônico ou catiônico, especificamente, um tensoativo aniônico ou não iônico, pode ser incluído. Os tensoativos representativos incluem, mas não são limitados a, sulfonatos de alquila, dodecil sulfato de sódio, dodecilbenzeno sulfonato de sódio, ésteres de ácido graxo de sorbitano, ésteres de ácido graxo de sorbitano etoxilados, adutos de óxido de etileno e/ou óxido de propileno de ácidos graxos ou álcoois de cadeia longa, adutos de óxido de etileno e/ou óxido de propileno de alquil fenóis, polímeros em bloco de óxido de etileno/óxido de propileno mistos, polímeros em dibloco e tribloco com base em derivados de poliéster de ácidos graxos e poli(etileno-óxido), polímeros em dibloco e tribloco com base em poli(etileno-óxido) e poli(propileno-óxido), polímeros em dibloco e tribloco com base em anidrido poliisobutileno succínico e poli(etileno-óxido), ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes. Os tensoativos específicos incluem mono-oleato de sorbitano, sesquioleato de sorbitano, trioleato de sorbitano, mono-oleato de polioxietileno sorbitano, e tensoativos vendidos pela BASF sob o nome comercial Pluronic® e tensoativos pela Uniqema sob os nomes comerciais Atlas® e Arlacel®. O comonômero funcional, tal como ácido acrílico e outros conhecidos àqueles de habilidade na técnica, pode ser usado para estabilizar ou ativar a emulsão.

O comprimento de cadeia pode ser controlado por vários meios conhecidos a uma pessoa habilitada na técnica, por exemplo, através do controle do nível de iniciador de polimerização presente no sistema durante a polimerização, conforme o comprimento de cadeia médio tende a diminuir com o aumento na quantidade de iniciador de polimerização presente. O iniciador de polimerização pode ser, por exemplo, um composto de azo, um peróxido inorgânico ou um peróxido orgânico. Iniciadores de polimerização representativos incluem 2,2'-azobis (isobutironitrila), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrila), persulfato de amônio, ácido hidroximetanossulfínico, persulfato de potássio, persulfato de sódio, peróxido de benzoila, peróxido de lauroila, peróxido de dicumila, peróxido de di-terc-butila, e outros conhecidos àqueles habilitados na técnica. O iniciador de polimerização pode ser usado separadamente

ou em uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes. O iniciador de polimerização pode ser usado em uma quantidade de 0,001 - 10 % em peso, especificamente, 0,001 - 5 % em peso ou 0,01 - 1,0 % em peso, com base no peso total do monômero etilenicamente insaturado.

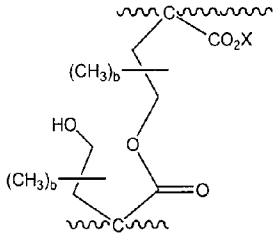
Além disso, a polimerização por ultravioleta (UV) pode ser utilizada, opcionalmente, em combinação com um fotoiniciador. Exemplos específicos de fotoiniciadores podem incluir, mas não são limitados a, benzofenona e benzofenonas substituídas, 1-hidroxiciclo-hexil fenil cetona, tioxantonas, tais como iso-45 propiltioxantona, 2-hidróxi-2-metila-1-fenilpropan-1-ona, 2-benzil-2-dimetilamino-(4-morfolinofenil) butan-1-ona, benzil dimetilcetal, óxido de bis (2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 2-metila-1-[4-(met-5-iltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxil,2-difeniletan-1-ona ou 5,7-di-iodo-3-butóxi-6-fluorona, fluoreto de difeniliodônio e hexafluofosfato de trifenilsulfônio. Uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes pode ser usada. Os fotoiniciadores adequados são divulgados em CRIVELLO, J. V., *et al.* VOLUME III: Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Photopolimerization, 2ª Edição, editado por BRADLEY, G., London, UK: John Wiley e Sons Ltd, 40 1998, páginas 287 - 294.

Além disso, os comprimentos da cadeia polimérica podem ser controlados através da adição de um agente de transferência de cadeia. Os agentes de transferência de cadeia representativos incluem álcoois, tais como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, álcool butílico, glicerol ou polietilenoglicol, compostos de enxofre, tais como alquiltióis, tioureias, sulfitos ou dissulfetos, ácidos carboxílicos, tais como ácido fórmico ou málico, ou seus sais ou fosfitos, tais como hipofosfito de sódio ou formiato de sódio. Uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes pode ser usada. Veja Berger *et al.*, *"Transfer Constants to Monomer, Polymer, Catalyst, Solvent, and Additive in Free Radical Polimerization,"* Seção II, páginas 81 - 151, em *"Polymer Handbook,* "editado por J. Brandrup e E. H. Immergut, 3ª edição, John Wiley & Sons, Nova Iorque (1989) e George Odian, *Principles of Polymerization,* segunda edição, John Wiley & Sons, Nova Iorque (1981). Quando a polimerização da emulsão é usada, o comprimento de cadeia pode ser controlado, por exemplo, pela concentração do tensoativo, concentração do monômero, iniciador ou agente de transferência de cadeia, se presente.

Foi descoberto que toda ou uma porção das unidades abertas no anel dos polímeros iônicos I e VI pode ser contatada com ácido para causar fechamento no anel e reformar as unidades de poli(lactona). Por exemplo, o polímero iônico I pode ser contatado com um ácido para reformar 1 - 99 % em mol, especificamente, 10 - 90 % em mol, mais especificamente, 20 - 80 % em mol das unidades de lactona da poli(lactona) II. Por exemplo, o polímero iônico VI pode ser contatado com um ácido para reformar 1 - 99 % em mol, especificamente, 10 - 90 % em mol, mais especificamente, 20 - 80 % em mol das unidades de lactona

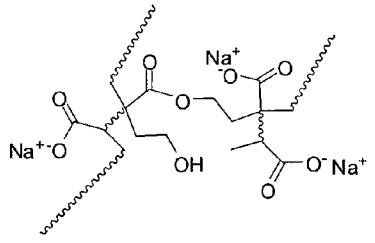
da poli(lactona) II e poli(lactona) VII. O ácido pode ser um ácido carboxílico, tal como ácido fórmico, ácido acético ou ácido oxálico, ou um diácido, tal como ácido cítrico ou ácido málico. O ácido também pode ser um ácido forte, tal como H_2SO_4, HCl, HF, HI e semelhantes.

Conforme descrito acima, quando t é 1 ou maior, os polímeros iônicos VI são um produto reticulado dos monômeros usados para a fabricação dos polímeros iônicos. Além da reticulação que ocorre durante a fabricação, os polímeros iônicos I e VI (que inclui VIa, Ib e VIc) podem ser ainda reticulados ("pós-reticulados") por uma variedade de mecanismos. Por exemplo, os polímeros iônicos I e VI podem sofrer reticulação intramolecular na temperatura elevada, em particular, reticulação entre um grupo hidroxila de uma lactona hidrolisada e o grupo carbonila de uma lactona, conforme mostrado esquematicamente em IX.



IX

Este tipo de reticulação ocorre entre os grupos hidroxila e os grupos lactona que são pendentes da estrutura polimérica. Em uma outra modalidade, a reticulação deste tipo é esquematicamente mostrada em X, em um polímero contendo unidades derivadas de lactona III e de ácido acrílico.



X

A reticulação pode ser realizada, por exemplo, entre 40 a 120 °C, especificamente, 40 a 110 °C. A reticulação pode ser realizada em temperaturas ainda mais altas, contanto que o polímero iônico não seja substancialmente degradado. A reticulação também pode ser realizada em temperaturas menores, mas é mais lenta. A reticulação pode ocorrer em 0,01 a 100 horas, especificamente, 0,02 a 50 horas ou 5 minutos a 1 hora, para fornecer o grau de reticulação desejado. Em algumas modalidades, a reticulação pode proceder através de grupos hidroxila e/ou carboxila das unidades contendo F.

Tal reticulação pode ser particularmente útil em polímeros iônicos VI, em que os monômeros de reticulação contêm grupos éster, tais como (met)acrilatos. Nesta modalidade, os novos grupos de reticulação de éster podem ser formados entre os grupos hidroxila derivados da abertura do anel da lactona e/ou quaisquer grupos hidroxila hidrolisados do

monômero de reticulação, com a lactona e/ou quaisquer grupos carboxila derivados do monômero de reticulação e/ou quaisquer grupos carbóxi derivados do monômero (met)acrílico.

Alternativamente, os polímeros iônicos I e VI podem ser pós-reticulados através de um agente reticulante. O agente reticulante pode ser qualquer substância que promove ou regula a ligação covalente intermolecular entre as cadeias poliméricas. O agente reticulante pode ser um monômero ou um oligômero que reage com os grupos hidroxila, carboxila e/ou lactona do polímero iônico; com grupos funcionais derivados de unidades contendo F, quando presentes; e/ou grupos funcionais derivados do monômero de reticulação. Agentes reticulantes exemplares incluem poli-isocianatos, incluindo oligômeros de poli-isocianato, vários dióis e polióis superiores, diaminas e aminas superiores, epóxidos di- ou poliméricos, e aminoálcoois, compostos tendo pelo menos dois sítios de insaturação etilênica, assim como dicarboxila e ácidos carboxílicos superiores e seus ésteres alquílicos C_{1-3} e haletos de ácido. Tal reticulação produz polímeros iônicos reticulados que podem ter reticulações nas unidades q, r ou s. As reticulações podem se formar, consequentemente, entre os grupos hidroxila ou carboxila das unidades q, os grupos lactona das unidades r ou os grupos F das unidades s. As reticulações são os resíduos de reticulação dos poli-isocianatos, incluindo oligômeros de poli-isocianato, vários dióis e polióis superiores, diaminas e aminas superiores, epóxidos di- ou polimérico e aminoálcoois, compostos tendo pelo menos dois sítios de insaturação etilênica, assim como dicarboxila e ácidos carboxílicos superiores e seus ésteres alquílicos C_{1-3} e haletos de ácido.

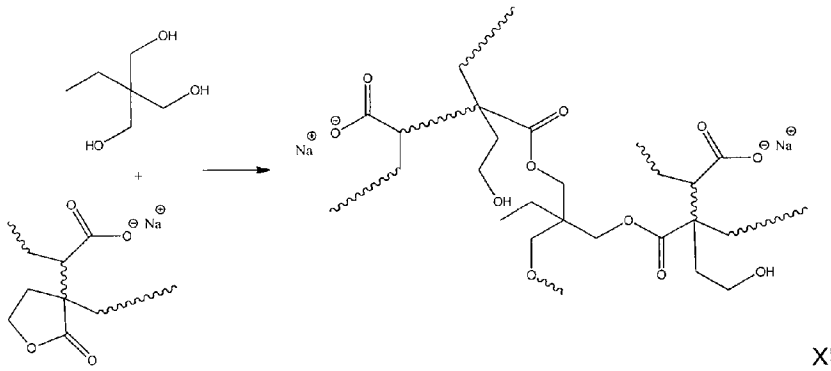
As condições para a reação de polióis e ácidos carboxílicos com di-isocianatos e isocianatos superiores são conhecidas, e podem ser efetuadas através do contato do polímero iônico I e, opcionalmente, um outro poliol e a estequiometria apropriada de um di- ou poli-isocianato e fazendo com que uma reação ocorra através de aquecimento e/ou com um catalisador para acelerar a reação. Exemplos não limitantes de catalisadores para fabricar os compostos de poliuretanos e poli-isocianato incluem catalisadores de estanho, tais como dilaurato de dibutil estanho, e aminas terciárias, tais como 1,4-diazabiciclo[2,2,2]octano (DABCO™, TED), e semelhantes. A reação pode ser realizada na presença de um solvente inerte, que pode ser, opcionalmente, removido na extremidade da reação através de destilação ou extração. Exemplos não limitantes de poli-isocianatos orgânicos incluem 1,4-tetrametileno di-isocianato, 1,6-hexametileno di-isocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno di-isocianato, 1,12-dodecametileno di-isocianato, cicloexano-1,3-di-isocianato, cicloexano-1,4-di-isocianato, 1-isocianato-2-isocianatometil ciclopentano, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-cicloexano (isoforona di-isocianato ou IPDI), bis-(4-isocianatociclo-hexil) metano, 2,4'-diciclo-hexil-metano di-isocianato, 4,4'-diciclo-hexil-metano di-isocianato, 1,3-bis-(isocianatometil)-cicloexano, 1,4-bis-(isocianatometil)-cicloexano, bis-(4-isocianato-3-metil-ciclo-hexil)metano, a, a, α',α'-tetrametil-1,3-xilileno di-isocianato, a, a, α', α '-tetrametil-1,4-

xilileno di-isocianato, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometil cicloexano, 2,4-hexa-hidrotolileno di-isocianato, 2,6-hexa-hidrotolileno di-isocianato, 1,3-fenileno di-isocianato, 1,4-fenileno di-isocianato, 2,4-tolileno di-isocianato, 2,6-tolileno di-isocianato, 2, 2'-difenilmetano di-isocianato, 2,4'-difenilmetano di-isocianato , 4,4'-difenilmetano di-isocianato, ou 1,5-diisocianato naftaleno. Uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes pode ser usada. O poli-isocianato orgânico também pode estar na forma de um aduto de poli-isocianato. Os adutos de poli-isocianato incluem aqueles contendo grupos isocianurato, uretdiona, biuret, uretano, alofanato, carbodi-imida e/ou oxadiazinotriona. Exemplos de reticuladores de poli-isocianato usados em revestimentos e adesivos para aplicações ao ar livre onde a durabilidade externa é exigida são bis(4-isocianatociclohexil)metano, os trímeros de isocianurato de 1,6-hexanodi-isocianato e isoforona di-isocianato, o biuret de 1,6-hexanodi-isocianato, e a uretdiona de 1,6-hexanodi-isocianato. Poli-isocianatos específicos incluem difenilmetano-4,4'-di-isocianato, o produto de reação de trimetilolpropano com tolueno di-isocianato, e o trímero de isocianurato de tolueno di-isocianato.

Quando um diol ou poliol superior é usado, o polímero iônico I, VI, VIa e VIb pode ser convertido na forma de ácido/lactona, através de troca iônica, por exemplo, e depois contatado com o diol ou poliol superior para reticular o polímero iônico no grupo lactona do polímero iônico. As condições para tais reações de esterificação e transesterificação são conhecidas. Exemplos não limitantes de polióis incluem 1,2-etanodiol (etileno glicol), 1,2-propanodiol (propileno glicol), 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentil glicol), 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 3-mercaptopropano-1,2-diol (tioglicerol), ditiotreitol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3- butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, cicloexano-1,2-diol, cicloexano-1,4-diol, 1,4-dimetilolciclo-hexano, 1,4-dioxano-2,3-diol, 3-buteno-1,2-diol, 4-butenodiol, 2,3-dibromobuteno-1,4-diol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, benzeno-1,2-diol (catecol), 3-clorocatecol, indano-1,2-diol, ácido tartárico e ácido 2,3-di-hidróxi-isovalérico, dietileno glicol (DEG), metileno glicol, tetraetileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, tetrapropileno glicol, xileno glicol, 1,3-benzenodiol (resorcinol), 1,4-benzenodiol (hidroquinona), o-, m-, ou p-benzeno dimetanol, o-, m-, ou p-glicol ftalatos, o-, m-, ou p-bis-1,2-etileno glicol ftalatos, o-, m-, ou p-bis-1,2-propileno glicol ftalatos, o-, m-, ou p-bis-1,3-propileno glicol ftalatos, dióis preparados através de hidrogenação de ácidos graxos de dímero, bisfenol A hidrogenado, bisfenol F hidrogenado, bisfenol A propoxilado, isosorbida, 2-butino-1,4-diol, 3-hexino-3,5-diol (SURFYNOL® 82, disponível a partir da Air Products of Allentown, PA) e outros produtos de poliol com base em alcino comercializados sob a marca registrada SURFYNOL® pela Air Products of Allentown, PA. Poliéter ou poliéster dióis ou polióis podem ser usados, por exemplo, polialquileno éteres, tais como polietileno glicol, po-

lipropileno glicol, polibutileno glicol, polietileno polipropileno glicol, os éteres oligoméricos e poliméricos disponíveis sob o nome comercial VORANOL da Dow, e semelhantes.

Um exemplo não limitante de reticulação de um fragmento de polímero iônico saponificado contendo grupos lactona pendentes com um agente reticulante (1,1,1-trimetilol propano) é esquematicamente mostrado em XII.



XII

Conforme pode ser observado em XII, um primeiro grupo hidroxila do agente reticulante reage com um grupo carbonila de uma lactona, enquanto um segundo grupo hidroxila do agente reticulante reage com um outro grupo carbonila de uma outra lactona, para reticular os dois fragmentos de polímero.

Quando uma diamina ou amina superior é usada, o polímero iônico neutralizado em metal pode ser primeiro convertido na forma de ácido, através de troca iônica com uma resina de ácido forte, por exemplo, e depois contatado com a diamina ou amina superior para reticular o polímero iônico no grupo carboxila do polímero iônico, para formar água como um subproduto através de métodos de amidação conhecidos na técnica. Exemplos não limitantes de agentes reticulantes de poliamina incluem diamina primária ou secundária ou poliaminas, em que os radicais ligados aos átomos de nitrogênio podem ser saturados ou insaturados, alifáticos, alicíclicos, aromáticos, aromáticos-substituídos-alifáticos, alifáticos-substituídos-aromáticos ou heterocíclicos. Exemplos não limitantes de diaminas alifáticas e alicíclicas incluem 1,2-etileno diamina, 1,2-propileno diamina, 1,8-octano diamina, isoforona diamina ou propano-2,2-ciclo-hexil amina. Exemplos não limitantes de diaminas aromáticas incluem as fenileno diaminas e tolueno diaminas, por exemplo, o-fenileno diamina e p-tolueno diamina. As poliaminas comercialmente disponíveis representativas incluem aquelas disponíveis a partir da Huntsman Corp., of Houston, Texas sob a designação JEFFAMINA. As diaminas e poliaminas representativas (por exemplo, tri-, tetra- e pentaminas) úteis na reticulação incluem JEFFAMINA D-230 (peso molecular 230), JEFFAMINA D-400 (peso molecular 400) e JEFFAMINA D-2000 (peso molecular 2000), JEFFAMINA XTJ-510 (D-4000) (peso molecular 4000), JEFFAMINA XTJ-50 (ED-600) (peso molecular 60 600) e JEFFAMINA XTJ-501 (ED900) (peso molecular 900). Em uma outra modalidade, uma dia-

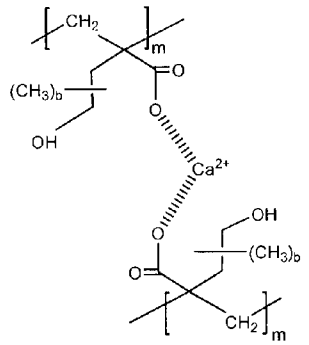
mina é usada para reagir com dois grupos lactona do polímero para formar um polímero reticulado de di-amida.

Ainda em uma outra modalidade, um aminoálcool pode ser usado para reticular o polímero iônico. Os aminoálcoois exemplares incluem um grupo amino primário ou secundário e um grupo hidroxila primário ou secundário ligado por um radical saturado ou insaturado, alifático, alicíclico, aromático, aromático-substituído-alifático, alifático-substituído-aromático ou heterocíclico C_{1-18}.

Quando um ácido dicarboxílico ou carboxílico superior (ou haleto de ácido ou éster alquílico C_{1-3} do mesmo) é usado para reticular o polímero iônico, o polímero iônico pode ser contatado com o dicarboxila ou ácido carboxílico superior (ou o éster alquílico C_{1-3} ou haleto carboxílico do mesmo) para reagir no grupo hidroxila, para formar água, um álcool C_{1-3}, ou haleto de hidrogênio como um subproduto. As condições para tal esterificação, transesterificação ou adição de nucleofílicos são conhecidas. Ácidos dicarboxílicos exemplares incluem ácidos dicarboxílicos C_{4-32} lineares ou ramificados, saturados ou insaturados, alifáticos, ácidos dicarboxílicos C_{8-20} aromáticos, ácidos poliéter dicarboxílicos, dimetil tereftalato, ou semelhantes, assim como os ésteres alquílicos C_{1-3} correspondentes e haletos carboxílicos, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes. Os ácidos dicarboxílicos alifáticos exemplares incluem ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido decano dicarboxílico, ácido malônico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido dodecanodioico, ácido brassílico, ácido α, β-dietilsuccínico, ácido α-butil-α-etil glutárico, e semelhantes, assim como os ésteres alquílicos C_{1-3} correspondentes e haletos carboxílicos. Ácidos dicarboxílicos aromáticos exemplares incluem ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, e semelhantes, assim como os ésteres alquílicos C_{1-3} correspondentes e haletos carboxílicos. Ácidos poliéter dicarboxílicos exemplares podem incluir polialquileno éteres, tais como polietileno glicol, polipropileno glicol, polibutileno glicol, polietileno polipropileno glicol, e semelhantes, assim como os haletos carboxílicos de éster alquílico C_{1-3} correspondentes.

Quando o grupo F inclui um sítio de insaturação, os compostos tendo pelo menos dois sítios de insaturação etilênica podem ser usados para reticulação, incluindo os compostos da fórmula III, o monômero de reticulação. As condições para a reticulação incluem aquelas usadas para a polimerização, conforme descrito acima.

Alternativamente, a pós-reticulação pode ser fornecida através do uso de uma base compreendendo um metal multivalente, tal como um metal divalente ou trivalente, tal como Ca^{2+}, por exemplo. Assim, se a base é $Ca(OH)_2$, o polímero reticulado pode incluir unidades de reticulação polivalentes, conforme mostrado na fórmula XII.



XII

O metal multivalente pode ser dos Grupos IA, IIA, IIIA, IVA, VA, IIB, IVB, VIIB, e VIIIB da Periódico Tabela dos Elementos. Metais específicos incluem metais alcalinos terrosos. Em uma outra modalidade, o metal multivalente é um íon de Mg, Ca, Sr, Ba, Cs, Rb, Al, Ge, Sn, Sb, Bi, Zn, Ti, Zr, Mn, Fe e/ou Ce, e, ainda mais especificamente, Ca e/ou Zn. O teor máximo do íon metálico será m/z, onde z é a valência do metal. Em algumas modalidades, nem todos os grupos carboxila são reticulados. Os polímeros iônicos VIa podem ser reticulados através deste mecanismo.

O grau de reticulação pode ser controlado através do uso de uma combinação de compostos monofuncionais, difuncionais ou polifuncionais para fornecer o polímero reticulado, as quantidades relativas do agente reticulante, o número de sítios de reação no agente reticulante e condições de reação. Por exemplo, o agente reticulante pode estar presente na composição de reticulação em uma quantidade de 0,25 a 80 por cento em peso (% em peso), especificamente, 0,5 a 60 % em peso, 1 a 40 % em peso, ou 1 a 30 % em peso, ou 1 a 15 % em peso, com base em um peso total do polímero iônico e do agente reticulante. Em uma modalidade, o resíduo do agente reticulante pode estar presente no polímero iônico reticulado em uma quantidade de 0,01 a 60 % em peso, especificamente, 0,01 a 10 % em peso, 0,05 a 5 % em peso, ou, mais especificamente, 0,1 a 1 % em peso, com base no peso total do polímero iônico reticulado. Em uma outra modalidade, o polímero iônico é mais pesadamente reticulado, tal que o resíduo do agente reticulante está presente em uma quantidade de 10 a 60 % em peso, ou 20 a 40 % em peso com base no peso total do polímero iônico reticulado.

Os polímeros iônicos I, VI (que, conforme estabelecido acima, inclui VIa e VIb), ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente têm uma ampla variedade de usos, dependendo de suas propriedades, tais como peso molecular, razão de grupos hidrolisados e não hidrolisados, número de ácido, grau de basificação, contraíon, grau de reticulação e agente reticulante, se usado. Por exemplo, os polímeros iônicos I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente pode ser usado na fabricação de papel, acabamentos têxteis, produção de óleo, plásticos, revestimentos, composições de cuidado pessoal (tais como fraldas, produtos de higiene feminina, produtos para incontinência, todos os quais podem

ser usados como almofadas ou roupas usáveis, sprays para cabelo e aditivos de xampu ou superabsorventes para cuidado pessoal), formulações detergentes, composições de tinta aquosa, membranas semipermeáveis, empacotamento para alimentos, materiais de construção (por exemplo, alvenaria, reboco, formulações de concreto, e semelhantes, por exemplo, para retardar o tempo de secagem) e aplicações biomédicas, entre outros. O polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou os polímeros iônicos pós-reticulados correspondentes podem funcionar como absorventes, adsorventes, coagulantes, floculantes, revestimentos, auxiliares de drenagem, condicionadores de solo, auxiliares de retenção de solo, aditivos de horticultura, modificadores de reologia e espessantes de gordura, dessecantes, adesivos ou aglutinantes.

Os polímeros iônicos I, VI, VIa, VIb, ou os polímeros iônicos pós-reticulados correspondentes podem ser usados em aplicações específicas, tais como *mouse pads* com gel, toalhetes para derramamento, deco gel para flores, purificadores de ar, curativos para ferimentos, produtos para higiene feminina, fraldas para bebês, géis de liberação controlada, meios para horticultura ou crescimento para plantas, ou como agentes espessantes, por exemplo, para tintas e revestimentos com base em água.

Quando o polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente é usado como um quelante, dispersante, ou construtor de detergente, o número total de unidades pode ser de 20 a 200 ou 50 a 100.

Conforme estabelecido acima, o polímero iônico as-sintetizado ou o polímero iônico pós-reticulado pode sofrer troca iônica para fornecer uma ampla variedade de aminas protonadas, além daquelas listadas acima. Quando X é uma amina protonada de cadeia longa, tendo, por exemplo, um alquila C_{12}-C_{32} ou um alquenila C_{12}-C_{32}, o polímero iônico ou o polímero iônico reticulado pode ser usado como um aditivo para um detergente ou xampu.

Dependendo do uso, o polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou os polímeros iônicos pós-reticulados correspondentes podem ser formulados com um agente de modificação, tal como um polímero compatível, plasticizador, fragrância, corante, dessecante, preservante, enchedor ou polímero superabsorvente. O polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou os polímeros iônicos pós-reticulados correspondentes ou formulações contendo estes polímeros, podem ser depositados em tecidos, incluindo, substratos tecidos, substratos tricotados, ou substratos não tecidos de fibras naturais ou fibras sintéticas. Eles podem ser depositados em cartuchos de filtro ou substratos para o uso em sistemas de filtragem para a remoção de alérgenos, filtração de sangue, purificação de água, e semelhantes.

Em uma modalidade específica, o polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou os polímeros iônicos pós-reticulados correspondentes funcionam como um polímero superabsorvente. Um polímero superabsorvente é intumescível em água e insolúvel em água, e é capaz de absorver pelo menos cerca de 10 vezes seu próprio peso, ou pelo menos cerca de 15 vezes seu

próprio peso, ou pelo menos cerca de 20 vezes seu próprio peso, ou pelo menos cerca de 25 vezes seu próprio peso em uma solução aquosa contendo 0,9 por cento em peso de cloreto de sódio. O polímero superabsorvente pode ainda incluir um polímero ou material natural, sintético ou natural modificado. O polímero superabsorvente difere de um dessecante em que a absorvência é tipicamente acionada pela pressão osmótica resultante da incorporação de água sem ligações químicas, e acompanhada por um aumento substancial no volume do material superabsorvente.

O polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou os polímeros iônicos pós-reticulados correspondentes podem ser usados como um absorvente em um material absorvente com ou sem um polímero superabsorvente. Em uma outra modalidade, o polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente pode ser usado como um superabsorvente em um material absorvente com ou sem um polímero superabsorvente adicional. O polímero iônico ou o polímero iônico reticulado é particularmente adequado para o uso em aplicações onde é desejado absorver um líquido aquoso contendo sal. Exemplos de tais líquidos incluem, em particular, sangue (tal como fluxo menstrual) e urina. O material absorvente pode ser usado como o enchimento em almofadas ou fraldas absorventes, em geral, na mistura com um absorvente fibroso, tal como penugem de celulose ou em toalhetes ou em particulados absorventes, tais como pérolas, ou em roupas.

Em uma modalidade, quando o polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente é usado para absorver solução salina, por exemplo, na forma de líquidos contendo sal, tais como urina ou fluxo menstrual, pode ser vantajoso usar o polímero iônico ou polímero iônico reticulado na forma não iônica. Sem limitar a invenção a uma teoria, acredita-se que é o polímero iônico.

Em uma outra modalidade, o polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente pode ser usado como um agregante para o propósito de agregar partículas. "Agregação" e "agregar", conforme usado neste relatório, inclui a formação de partículas maiores a partir de partículas ou soluções menores através de qualquer mecanismo, incluindo coagulação (desestabilização de carga), floculação (que se estende sobre as partículas), e semelhantes, e, assim, inclui a formação de aglomerados, agregados, partículas unidas, pequenos flocos, e semelhantes. Um método para agregar um ou mais materiais particulados presentes em uma fase líquida (que inclui uma solução, suspensão, coloide, dispersão, emulsão, e semelhantes) compreende contatar a fase líquida com uma quantidade eficaz do polímero iônico ou polímero iônico reticulado durante um tempo suficiente para agregar um ou mais materiais particulados. A fase líquida pode ser aquosa, por exemplo, uma dispersão compreendendo um estoque de formação de papel, tal como uma polpa de uma madeira dura, uma madeira mole, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, um mosto, uma pasta fluida de argila contendo argila

colocada em suspensão, ou uma composição que será desprovida de água, tal como um lodo de esgoto, ou vinhaça de milho. Outras fases líquidas incluem águas servidas municipais ou industriais, tais como podem resultar de mineração.

O polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente pode ser útil em composições de revestimento, por exemplo, uma composição de revestimento para um substrato em que uma tinta, corante ou um modificador de superfície será fixado. A composição de revestimento pode ser aplicada em uma superfície para realçar a fixação de uma tinta, corante ou outro modificador de superfície. O polímero iônico pode atuar como uma camada única ou pode ser usado em relação a outros materiais, por exemplo, como uma camada de base ou um revestimento de topo. Aplicações de revestimento representativas incluem papel ou tecido de revestimento. Alternativamente, o polímero iônico ou o polímero iônico reticulado pode ser usado em um revestimento de decoração ou proteção, tal como um revestimento para o interior ou exterior de um lata, para uma superfície de uma construção, ou um sistema de transporte. O polímero iônico também pode ser usado como um aditivo em um revestimento para realçar a dureza do revestimento. O polímero iônico também pode servir para alterar a viscosidade de uma composição de revestimento e/ou para alterar seu tempo seco ou tempo aberto quando usado como um aditivo em uma formulação de revestimento. Quando usado como um aditivo em uma composição de revestimento (por exemplo, para modificar a reologia, para modificar as características de adesão, ou para retardar o tempo seco), uma concentração relativamente baixa do polímero iônico (por exemplo, menor do que 10 % em peso, especificamente, menor do que 5 % em peso, menor do que 2 % em peso, ou menor do que 1 % em peso) pode estar presente.

Em uso, a composição de revestimento pode ser aplicada nos substratos fibrosos ou não fibrosos. Exemplos dos substratos incluem papel, papelão, têxteis, não tecidos, madeira, uma rede tecida, um tecido tricotado, tecido de celulose, película de plástico, um compósito de filamento, um compósito de líquido de elastômero, um substrato metálico, vidro, ou fibra de vidro, por exemplo, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os substratos precedentes. Exemplos de substratos de película de plástico incluem aqueles feitos de polipropileno, polietileno de baixo densidade, polietileno de alta densidade ("HDPE," um polietileno tendo uma densidade de cerca de 0,95 g/cm^3 ou mais), polietileno de baixo densidade linear ("LLDPE," polímeros de etileno e um comonômero de alfa-olefina superior, tal como um comonômero C3-C12, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, tendo uma densidade de cerca de 0,900 a 0,935 g/cm^3), e polietileno de densidade ultra-baixa ("ULDPE," polímeros de etileno e um comonômero alfa-olefina superior, tal como um comonômero C3-C12, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, tendo uma densidade de cerca de 0,860 a menos do que 0,900 g/cm^3).

Os polímeros absorventes de água desta invenção podem ser usados em qualquer aplicação em que a absorção e a ligação de fluidos aquosos é desejada. Em uma modalidade preferida, as partículas de polímero absorvente de água desta invenção são misturadas em ou ligadas a uma estrutura de material absorvente, tal como fibras sintéticas ou naturais ou fibras tecidas ou não tecidas com base em papel para formar uma estrutura. Em tal estrutura, a estrutura tecida ou não tecida funciona como um mecanismo para transportar via ação capilar o fluido às partículas de polímero absorvente de água que se ligam e retêm tais fluidos. Exemplos de tais estruturas são fraldas, estruturas para incontinência do adulto e absorventes íntimos. Além disso, existem várias aplicações dos polímeros superabsorventes em aplicações que não de cuidado pessoal, tais como, por exemplo, no cuidado médico, agricultura, horticultura, jardinagem, fertilizante, dejetos de animais domésticos, empacotamento e empacotamento de alimentos.

O polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente pode ser aplicado no substrato usando qualquer processo de aplicação adequado, incluindo faca sobre revestimento por rolo, ou revestimento por rolo, por exemplo, para fornecer uma cobertura contínua ou um cobertura padronizada. Métodos de impressão são outras técnicas de aplicação adequadas, incluindo gravura, tela e impressão a jato. O polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente também pode ser aplicado no substrato usando uma pulverização. Especificamente, uma composição compreendendo o polímero iônico ou o polímero iônico reticulado pode ser aplicada em um lado de um substrato através de cilindro ou aplicação de fonte e medição com um cilindro, bastão, lâmina, barra ou faca pneumática. Também aplicáveis são rolo de porta, cilindro triplo, anilox, gravura, prensa em película, cortina, pulverização, e métodos de aplicação em espuma para fornecer um revestimento contínuo ou padronizado. O polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente também pode ser aplicado através de serigrafia ou revestimento em tela, ou através de serigrafia rotatória ou revestimento em tela rotatório, que é uma combinação de rolo de impressão ou revestimento e serigrafia ou revestimento. O polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente também pode ser aplicado por escovação, formação de espuma, ou imersão, por exemplo.

O polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente e polímero, opcionalmente, como parte de uma composição de revestimento, pode ser aplicado ao substrato e seco sem reticulação para formar uma película. As condições de secagem podem ser selecionadas para fornecer remoção de um solvente ou água a partir do polímero sem reticulação, conforme descrito em mais detalhes abaixo. Entretanto, em uma outra modalidade, o polímero pode ser revestido em um substrato e, subsequentemente, seco e reticulado. Alternativamente, o polímero pode ser parcialmente reticulado, para fornecer um polímero que é insolúvel, mas incha quando contatado por um solvente seleciona-

do, ou o polímero pode ser altamente reticulado, para fornecer um polímero que não incha significantemente quando contatado por uma variedade de solventes.

A sensibilidade de umidade ou solubilidade da película compreendendo o polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente pode ser ajustada através de seleção de um contraíon apropriado. Especificamente, para fornecer uma película que é substancialmente insolúvel em água (isto é, resistente à água) e é removível, uma base volátil pode ser usada. Bases úteis na composição de revestimento incluem amônia, morfolina, dietilaminoetanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, hidróxido de sódio, e hidróxido de potássio. As bases voláteis representativas incluem amônia, morfolina, dietilaminoetanol e 2-amino-2-metil-1-propanol. A base, tal como hidróxido de amônio ou amônia, pode ser incluída em uma quantidade de 0,1 a 10 % em peso, especificamente, 0,5 a 7 % em peso ou 1 a 5 % em peso, com base no peso total do polímero iônico ou polímero iônico reticulado.

Alternativamente, a sensibilidade de umidade ou solubilidade da película compreendendo o polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente pode ser ajustada através de reação seletiva do grupo hidroxila e/ou carboxila com um agente monofuncional, por exemplo, um monoisocianato, um mono-ol, ou um ácido monocarboxílico. O grau de reação pode ser ajustado através da adaptação da concentração do agente monofuncional, condições de reação, e semelhantes.

Em uma outra modalidade vantajosa, o polímero iônico I, VI, VIa, VIb ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente atua como um aglutinante adesivo que pode fornecer absorção ou propriedades de retenção de fluido, além das propriedades adesivas. Embora os adesivos e aglutinantes mantenham beneficamente os produtos juntos, os adesivos também podem ter uma tendência para interferir na absorvência de fluidos em produtos absorventes. Adesivos e aglutinantes são tipicamente hidrofóbicos e, portanto, não são propícios à absorvência ou funções de transferência de líquido. Quando absorvente de água, o polímero iônico reticulado pode ser usado como um aglutinante ou adesivo absorvente. Pelo fato de que o polímero iônico reticulado pode ser menos solúvel em água, o polímero iônico reticulado pode manter sua ligação e/ou propriedades adesivas na presença de água.

Uma composição de aglutinante-dessecante inclui o polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente como um aglutinante (por exemplo, matriz polimérica), e, opcionalmente, um segundo dessecante. Dessecantes representativos incluem os compostos que absorvem água e compostos que se ligam de forma reversível com água. Os dessecantes adequados têm afinidade suficiente para água para tornar o dessecante capaz de absorver umidade a partir da atmosfera adjacente. O dessecante pode ser um sal anidro que absorve água ou umidade para formar um sal hidratado estável, ou um dessecante capilar que compreende tubos capilares finos entre e/ou dentro das partículas dessecantes adjacentes para absorver umidade. Exemplos do sal anidro incluem sulfato

de sódio, sulfato de cálcio, cloreto de zinco, brometo de zinco e óxido de cálcio. Uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes pode ser usada. Exemplos de um dessecante capilar incluem argila montmorillonita, uma peneira molecular (por exemplo, um zeólito sintético), um gel de sílica, e um amido. O polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente também pode ter propriedades dessecantes.

Alternativamente, o polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente pode ser usado para fornecer uma composição de aglutinante-absorvente que inclui o polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente como um componente aglutinante, e um componente absorvente. Os absorventes exemplares incluem sólidos inorgânicos, tais como metal, não metal, ou compostos inorgânicos, e sólidos orgânicos. Uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes pode ser usada. O sólido inorgânico ou o sólido orgânico pode ser poroso. Os compostos inorgânicos representativos incluem óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, fosfatos, sulfatos e haletos. Os óxidos representativos incluem os óxidos de alumínio, magnésio, silício, titânio ou zircônio, tais como óxido de alumínio poroso. O silicato pode ser sílica fumegante, terra diatomácea, celite®, talco, um silicato de magnésio, tal como florisil®, um zeólito, tal como uma peneira molecular, uma argila, tal como caulim, mormorillonita, montmorillonitas organicamente modificadas, bentonita, ou terra Fuller. Outros sólidos inorgânicos tendo propriedades absorventes úteis incluem hidroxiapatita, grafite, e carbono ativado.

O sólido orgânico pode ser de ocorrência natural ou quimicamente produzido. O sólido orgânico pode compreender um polímero orgânico, por exemplo, um poli(hidroxialcanoato), polilactato, polibutirato, polivinilpirrolidona e um polissacarídeo. O polissacarídeo pode incluir celulose, ou um derivado de celulose, assim como agarose e um derivado de agarose. Polímeros orgânicos representativos incluem uma resina de poliestireno reticulado, poliestireno reticulado quimicamente funcionalizado, poliacrílico reticulado ou poliacrílico reticulado quimicamente funcionalizado. O sólido orgânico também pode compreender uma resina quelante, resina de leito misto, resina de afinidade ou polímero marcado molecular. Uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes pode ser usada.

A composição de aglutinante-dessecante pode incluir o polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente e o dessecante em razões em peso seco de 100:1 a 1:10, ou 100:1 a 1:10, ou 50:1 a 1:5, particularmente 10:1 a 1:3, com base no peso total do aglutinante absorvente e dessecante. A razão em peso do polímero iônico I, VI, VIa, ou do polímero iônico pós-reticulado correspondente para o dessecante pode variar dependendo do tipo do polímero e dessecante usados, da aplicação específica, da quantidade ou duração da redução de umidade que é necessária, ou da temperatura do meio. Similarmente, a composição de aglutinante-absorvente pode incluir o polímero iônico I, VI, VIa,

ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente e o absorvente em razões em peso seco de 100:1 a 1:10, ou 100:1 a 1:10 ou 50:1 a 1:5, particularmente, 10:1 a 1:3, com base no peso total do polímero e do absorvente. A razão em peso do polímero iônico I, VI, VIa, ou do polímero iônico pós-reticulado correspondente aglutinante para o dessecante ou absorvente pode variar dependendo do tipo do polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou do polímero iônico pós-reticulado correspondente e dessecante ou absorvente usado, da aplicação específica, da quantidade ou duração da absorção que é necessária, ou da temperatura do meio.

O polímero iônico do polímero ionomérico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado correspondente pode ser combinado com o dessecante ou absorvente e aplicado em um substrato, tal como um revestimento de liberação, como um pó, em um líquido, ou em uma outra forma de fluido. O substrato não é particularmente limitado, e substratos representativos são divulgados acima. Depois da aplicação da combinação em um substrato, o polímero pode ser seco e, opcionalmente, reticulado, para formar um aglutinante absorvente que é ligado ao substrato. A composição polimérica resultante de aglutinante-dessecante ou aglutinante-absorvente pode compreender partículas, fibras ou outros domínios do dessecante ou absorvente disperso no aglutinante. O polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou o polímero iônico pós-reticulado aglutinante correspondente pode, opcionalmente, absorver líquido (por exemplo, água) ou vapor a partir das adjacências e transportar o mesmo ao dessecante ou absorvente via difusão, assim, reduzindo ou eliminando a necessidade quanto a um agente de canalização ou canais. A característica de ligação do polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou do polímero iônico pós-reticulado aglutinante correspondente reduz ou elimina a necessidade quanto a um adesivo separado, permitindo fácil aplicação e ligação do aglutinante-dessecante absorvente ou polímero iônico I, VI, VIa, VIb, ou a composição de polímero iônico pós-reticulado aglutinante-absorvente correspondente em uma ampla variedade de substratos.

A estrutura aglutinante-dessecante (por exemplo, uma película) pode ser incluída com um dispositivo, aparelho, ou pacote, por exemplo, para fornecer proteção contra umidade, ou pode ser unida a um substrato em uma superfície do mesmo. A composição de aglutinante-dessecante é, assim, útil para o revestimento de caixas de papel e plástico para transportar alimentos, revestimento interno de tampas em frascos da área médica e revestimento interno de recipientes e pacotes de metal, vidro ou papel para controlar o meio dentro de tais recipientes.

A composição de aglutinante-absorvente pode fornecer um absorvente imobilizado que é útil para a recuperação de proteína a partir de caldos ou homogenados não claros. Por exemplo, a composição de aglutinante-absorvente pode fornecer propriedades de barreira contra sujeira que permitem a difusão dos materiais desejados, excluindo sólidos coloidais indesejados, tais como células inteiras, resíduos celulares ou precipitados macromole-

culares.

A invenção é ainda ilustrada pelos exemplos seguintes, que não são limitantes.

EXEMPLOS

Os exemplos seguintes são ilustrativo, em que todas as partes e porcentagens estão em peso e todas as temperaturas estão em graus Celsius a menos que de outro modo observado.

O peso molecular médio numérico (Mn), massa molecular média em peso (Mw), e polidispersibilidade foram determinados por cromatografia de permeação em gel usando uma fase móvel de dimetilformamida contendo 1 % em peso de LiBr em relação a um poli(metacrilato de metila) (PMMA) padrão, a menos que de outro modo indicado.

A medição de absorção sob a carga (AUL) foi determinada como segue. Uma peneira de náilon de 100 malhas foi colocada em uma placa metálica perfurada com orifícios de 4 milímetros (mm), seguido por um filtro de papel. Um cilindro de aço inoxidável com um diâmetro interno de 25,4 mm e espessura de parede de 4 mm com uma altura de 50 mm, cujos os dois lados foram abertos, foi colocado sobre a peneira de náilon. 167 miligramas (mg) do polímero foram colocados no cilindro e uniformemente distribuídos, cobertos por um filtro de papel de um diâmetro de 25,4 mm. O polímero foi comprimido com um pistão de plástico de 25,4 mm, que carrega um peso. O peso total do pistão e cilindro é de 106,8 g para fornecer uma carga de 2,1 quilopascais (kPa) (0,3 libras por polegadas quadradas (psi)). A placa metálica com o produto no cilindro na parte superior foi imersa em uma solução salina a 0,9 %. O nível da solução salina apresentou o mesmo nível conforme na peneira de náilon, de modo que o filtro de papel e as partículas foram capazes de absorver água. Um tempo de enxágue de 1 hora foi aplicado. A placa depois foi removida da solução salina solução e o excesso de água nos orifícios da placa foi removido com um tecido. O peso foi removido do gel intumescido e o gel foi pesado. A razão de solução salina absorvida para as partículas poliméricas foi relatada como a absorção sob a carga.

A absorvência livre (método *tea bag*) foi medida, como segue. Aproximadamente 0,25 g de polímero seco e comprimido foi colocado em um *tea bag* (pequeno *tea bag* Press 'N Brew da Mountain Rose Herbs de Eugene, OR), que depois foi vedado por calor com um ferro quente. As massas do saco vazio e do polímero foram registradas antes do início do experimento. Os recipientes das soluções de teste foram preparados através da pesagem dos recipientes, enxágue dos mesmos com o líquido de teste (água DI, solução de NaCl a 0,9 % em água, ou solução de NaCl a 8 % em água), e enchimento com 125 g do líquido de teste. Um *tea bag* vedado único depois foi colocado em cada uma entre as soluções de teste. Os *tea bags* foram periodicamente puxados das soluções de teste por pinças, deixados drenar até o líquido não mais escorrer livremente, e depois pesados em uma balança. A massa total (saco + polímero + líquido absorvido) foi registrada como uma função de tempo.

A quantidade de líquido absorvido foi calculada através da subtração das massas de partida do saco seco e polímero seco. Sacos em branco foram enxaguados em recipientes separados dos líquidos de teste para avaliar quanto líquido foi absorvido pelo saco. A absorção de massa por grama do polímero (capacidade de absorvência livre) foi calculada, de acordo com a equação seguinte, onde m_{branco} é a absorvência média de um *tea bag* vazio no líquido de teste:

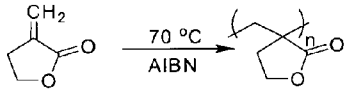
$$capacidade\ de\ absorvêcia\ livre = \frac{m_{absorvido} - m_{branco}}{m_{polimero}} \quad \text{Equação 1}$$

A solubilidade em água foi visualmente avaliada dissolvendo 0,1 g do polímero em 1 g de água e visualmente avaliando se uma solução clara foi formada ou se um gel foi formado.

A temperatura de transição vítrea foi determinada através de calorimetria de varredura diferencial (DSC) em uma taxa de aquecimento/esfriamento de 10 °C/min. A amostra foi inicialmente aquecida a 250 °C e esfriada a -60 °C depois de uma manutenção de 2 minutos a 250 °C. A Tg foi medida na segunda varredura a 250 °C.

Exemplo 1: Síntese do polímero iônico derivado de poli(α-metileno-γ-butirolactona).

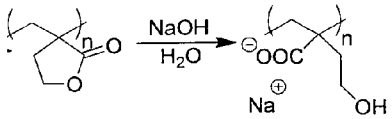
Poli(α-metileno-γ-butirolactona) foi preparada através da polimerização por radicais livres de α-metileno-γ-butirolactona em benzeno de acordo com o esquema 1.



Esquema 1

A um frasco de um pescoço de 250 mililitros (mL) foram adicionados 16,23 gramas (g) (0,165 mol) de α-metileno-γ-butirolactona recentemente destilada (obtida a partir da TCI America, ≥95,0 %), 200 mg (1,22 mmol) de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrila) (AIBN, obtida a partir de Sigma-Aldrich), e 150 mL de benzeno. O frasco foi congelado-bombeado-descongelado durante 3 ciclos. O frasco depois foi aquecido em um banho de óleo a 70 °C sob nitrogênio durante 16 horas (h). Uma suspensão amarela clara espessa foi formada. Depois que o frasco foi esfriado até a temperatura ambiente, a suspensão foi filtrada através da filtração a vácuo para fornecer poli(α-metileno-γ-butirolactona) como um pó sólido branco. O pó sólido branco foi coletado, e seco durante a noite sob vácuo (1 a 2 Torr) a 100 °C. A quantidade total de sólido coletado: 15,69 g (rendimento de 96,7 %). O polímero foi **CARACTERIZADO** por GPC e DSC: M_n = 48,800, PDI = 2,00 (fase móvel: DMF com LiBr a 0,1 % em peso, padrões de PMMA), T_g = 190 °C (10 °C/min, segunda varredura, sob nitrogênio).

O polímero iônico derivado de poli(α-metileno-γ-butirolactona) foi preparado através da saponificação do produto do Esquema 1, de acordo com o esquema 2.

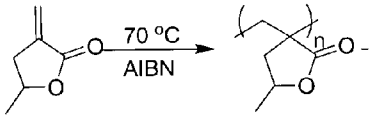


Esquema 2

A um frasco de um pescoço de 250 mL foram adicionados 15,02 g (0,153 mol de unidade de repetição) do pó branco do Exemplo 1, 6,15 g (0,154 mol) de hidróxido de sódio (obtido a partir da Fisher Chemicals), e 190,20 g de água desionizada. A mistura foi submetida ao refluxo em um banho de óleo a 110 °C durante 41 horas. A solução de reação amarela clara foi quase clara e homogênea, e foi levemente turva. A solução polimérica foi completamente clara depois que ela foi filtrada através de um filtro de politetrafluoroetileno ("PTFE") de 0,45 micrômetro (μm). A água foi evaporada a partir da solução polimérica para produzir o polímero iônico de poli(α-metileno-γ-butirolactona). Depois da secagem para evaporar a água, o polímero não foi solúvel em dimetilsulfóxido ("DMSO") ou dimetilformamida (DMF).

Exemplo 2: Síntese do polímero iônico derivado de poli(α-metileno-γ-valerolactona).

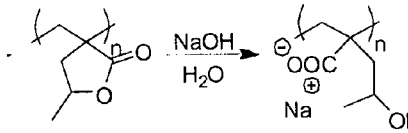
Poli(α-metileno-γ-valerolactona) foi preparada através da polimerização por radicais livres de α-metileno-γ-valerolactona em benzeno de acordo com o esquema 3.



Esquema 3

A um frasco de um pescoço de 100 mL foram adicionados 5,29 g (0,0472 mol) de α-metileno-γ-valerolactona recentemente destilada (obtida a partir da TCI America), 60 mg (0,365 mmol) de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrila) (AIBN, obtido a partir da Sigma-Aldrich), e 50 mL de benzeno. O frasco foi congelado-bombeado-descongelado durante 3 ciclos. O frasco foi aquecido em um banho de óleo a 70 °C sob nitrogênio durante 16 horas. Uma suspensão branca foi formada. Depois que o frasco foi resfriado até a temperatura ambiente, a suspensão foi filtrada através da filtração a vácuo para produzir poli(α-metileno-γ-valerolactona) como um pó sólido branco. O pó sólido branco foi coletado, e seco sob vácuo (<1 Torr) a 100 °C durante a noite. A quantidade total de pó sólido branco coletado: 5,07 g (rendimento de 95,8 %). O polímero foi **CARACTERIZADO** por GPC e DSC: M_n = 37,700, PDI = 2,31 (fase móvel: DMF com LiBr a 0,1 % em peso, padrões de PMMA), T_g = 215 °C (10 °C/min, segunda varredura, sob nitrogênio).

O polímero iônico derivado de poli(α-metileno-γ-valerolactona) foi preparado através da saponificação do produto do Esquema 3 de acordo com o esquema 4.



Esquema 4

A um frasco de um pescoço de 100 mL foram adicionados 4,70 g (0,0419 mol de unidade de repetição) do pó sólido branco do Exemplo 3 (poli(α-metileno-γ-valerolactona)), 1,69 g (0,0422 mol) de hidróxido de sódio (obtido a partir de Fisher Chemicals), e 57,39 g de água desionizada. A mistura foi submetida ao refluxo em um banho de óleo a 110 °C durante 110 h para fornecer o polímero iônico de poli(α-metileno-γ-valerolactona) como uma suspensão branca. A mistura de reação que compreende o polímero iônico de poli(α-metileno-γ-valerolactona) foi estável como uma suspensão branca estável, a 110 °C e temperatura ambiente.

Exemplo 3: Síntese do polímero iônico derivado de poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico-éter tetra-alílico de pentaeritritol) reticulado.

O poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico-éter alílico de pentaeritritol) de polímero reticulado foi preparado através da polimerização por emulsão de α-metileno-γ-butirolactona e ácido acrílico com o éter alílico de pentaeritritol de monômero de reticulação. A um frasco de vidro de fundo redondo de quatro pescoços, equipado com um agitador mecânico e um termopar com uma entrada de nitrogênio no lado do tubo de entrada e dois funis de gotejamento foram adicionados a carga inicial de 44,03 g de água e 0,51 g de uma solução a 20 % de tensoativo de dodecilsulfato de sódio. No funil de gotejamento de monômero, uma mistura de 20,8 g de α-metileno-γ-butirolactona, 1,1 g de ácido acrílico e 0,16 g de éter alílico de pentaeritritol foram adicionados. No segundo funil de gotejamento, a mistura aquosa que consiste de 83,43 g de água, 1,32 g de dodecilsulfato de sódio a 20 %, 0,14 g de persulfato de sódio e 0,17 g de solução de hidróxido de sódio a 20 % foi adicionada. A carga inicial foi aquecida a 75 °C e a adição, às gotas, do monômero foi iniciada. A adição, às gotas, da mistura aquosa iniciou 5 minutos mais tarde. A alimentação de monômero terminou 120 minutos depois do início da adição de monômero, e a corrente aquosa terminou 5 minutos depois que a corrente de monômero terminou. Depois de um tempo de cozimento de uma hora, a mistura de reação foi esfriada até a temperatura ambiente.

O polímero iônico derivado de poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico-éter tetra-alílico de pentaeritritol) reticulado foi preparado através da saponificação da dispersão polimérica. A 90 g da dispersão polimérica, 15,25 g de solução de hidróxido de sódio a 20 % foram adicionados e a dispersão foi aquecida a 95 °C. Depois de 3 horas, um gel foi formado. O gel foi aquecido a 95 °C e um vácuo de 30 Torr durante a noite para secar o gel, ponto no qual uma película transparente foi observada na parede do artigo de vidro. Em seguida, foi resfriado até a temperatura ambiente e diluído com 900 ml de água sob agitação. A dispersão de gel em água foi titulada novamente com uma solução de ácido cítrico a 5 % a um pH de 8,5 e seca novamente. A mesma foi triturada em um moedor de laboratório e peneirado com um peneira de malha 30 e malha 50. As partículas entre a malha 30 e 50 foram usadas para outras investigações.

2,0 g do polímero aberto no anel resultante foram agitados com 400 g de água DI durante 16 horas. A mistura depois foi filtrada através de um malha de 100 μm com os sólidos resultantes sendo reservados. A solução resultante foi acidificada novamente a um pH de 2 com HCl resultando em uma formação de precipitado branco. Isto indica que, a solubilidade do polímero pode ser controlada ajustando o pH do sistema.

Exemplo 4: Síntese de polímero reticulado iônico derivado de poli(α-metileno-γ-valerolactona-ácido acrílico-acrilamida-bisacrilamida de metileno).

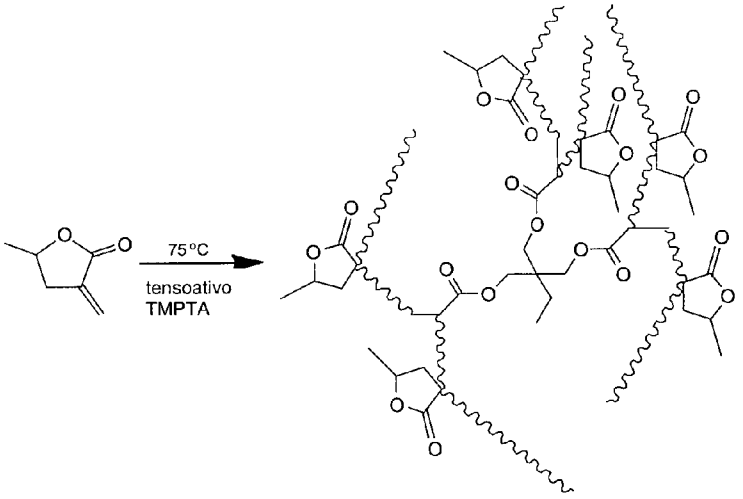
O poli(α-metileno-γ-valerolactona-ácido acrílico-acrilamida-bisacrilamida) reticulado foi preparado através da polimerização por emulsão de α-metileno-γ-butirolactona, ácido acrílico, e acrilamida com a bisacrilamida de metileno de monômero de reticulação.

A um frasco de vidro de fundo redondo de quatro pescoços, equipado com um agitador mecânico e um termopar com uma entrada de nitrogênio no lado do tubo de entrada e dois funis de gotejamento, foram adicionados 50,34 g de água e 0,88 g de uma solução a 20 % de tensoativo de dodecilsulfato de sódio. No funil de gotejamento de monômero, uma mistura de 39,64 g de α-metileno-γ-valerolactona, 2,1 g de ácido acrílico e 0,21 g de uma mistura 37,1:1 de acrilamida:bisacrilamida de metileno ((acrilamida/metileno bisacrilamida 37.1:1, Research Organics, Cleveland, OH, USA) foram adicionados. No segundo funil de gotejamento, a mistura aquosa que consiste de 0,05 g de persulfato de sódio e 14,68 g de água foi adicionada. A carga inicial foi aquecida a 75 °C e 10 % da mistura de monômero foram adicionados, às gotas, ao frasco de reação durante os primeiros 20 minutos. Depois, durante os 30 minutos seguintes, a mistura aquosa foi adicionada às gotas. A funil de gotejamento da mistura aquosa depois foi recarregado com uma solução de 41,95 g de água, 2,94 g de dodecilsulfato de sódio a 20 %, 25 g de persulfato de sódio e 0,31 g de cáustico a 20 %. O restante da mistura de monômero foi adicionado ao frasco de reação, às gotas, durante os 170 minutos seguintes e a mistura aquosa foi adicionada durante os 190 minutos seguintes. Depois que todas as alimentações foram acabadas, a mistura de reação foi agitada a 75 °C durante duas horas adicionais para garantir a conversão completa dos monômeros residuais. O polímero iônico derivado do poli(α-metileno-γ-valerolactona-ácido acrílico-acrilamida-bisacrilamida de metileno) reticulado foi preparado através da saponificação da dispersão polimérica. A emulsão polimérica obtida acima foi seca em um forno a vácuo ajustada a 100°C durante 16 horas. 1 g de polímero seco foi adicionado, 10 g de água desionizada seguido pela adição de 1,03 g de uma solução aquosa de NaOH a 20 %. A suspensão polimérica depois foi colocada em um forno ajustado a 100 °C durante 2 dias. A suspensão branca foi modificada a um líquido viscoso.

Exemplo 5: Síntese do polímero iônico derivado de poli(α-metileno-γ-valerolactona-trimetacrilato de trimetilolpropano-ácido acrílico) reticulado.

Um polímero reticulado de α-metileno-γ-valerolactona, ácido acrílico, e triacrilato de

trimetilolpropano (TMPTA) como um monômero de reticulação foi preparado através da polimerização por emulsão. Sem limitar a invenção a uma teoria, uma representação esquemática proposta do produto polimérico é mostrada no Esquema 5.



Esquema 5

A um frasco de vidro de fundo redondo de quatro pescoços, equipado com um agitador mecânico e um termopar com uma entrada de nitrogênio no lado do tubo de entrada e dois funis de gotejamento, foram adicionados 30,2 gramas (g) de água e 0,77 g de uma solução a 20 % de tensoativo de dodecilsulfato de sódio. No funil de gotejamento de monômero, uma mistura de 35,4 g de α-metileno-γ-valerolactona, 3 g de ácido acrílico e 0,5 g de triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) foram adicionados. No segundo funil de gotejamento, a mistura aquosa que consiste de 0,04 g de persulfato de sódio e 9,17 g de água foi adicionada. A carga inicial foi aquecida a 75 °C e 10 % da mistura de monômero foram adicionados, às gotas, ao frasco de reação durante os primeiros 20 minutos. Depois, durante os 30 minutos seguintes, a mistura aquosa foi adicionada às gotas. O funil de gotejamento da mistura aquosa depois foi recarregado com uma solução de 22,7 g de água, 2,2 g de dodecilsulfato de sódio a 20 % e 0,18 g de persulfato de sódio. O restante da mistura de monômero foi adicionada ao frasco de reação, às gotas, durante os 170 minutos seguintes e a mistura aquosa foi adicionada durante os 190 minutos seguintes. Depois que todas as alimentações foram acabadas, a mistura de reação foi agitada a 75 °C durante duas horas adicionais para reagir os monômeros residuais e obter uma dispersão.

O polímero iônico derivado do poli(α-metileno-γ-valerolactona-trimetacrilato de trimetilolpropano-ácido acrílico) reticulado foi preparado através da saponificação da dispersão obtida. A emulsão polimérica obtida acima foi seca em um forno a vácuo ajustado a 100°C durante 16 h. 1 g de polímero seco foi adicionado, 10 g de água desionizada seguido pela adição de 1,03 g de uma solução aquosa de NaOH a 20 %. A suspensão polimérica depois foi colocada em um forno ajustado a 100 °C durante 2 dias. A suspensão branca mudou para um líquido viscoso.

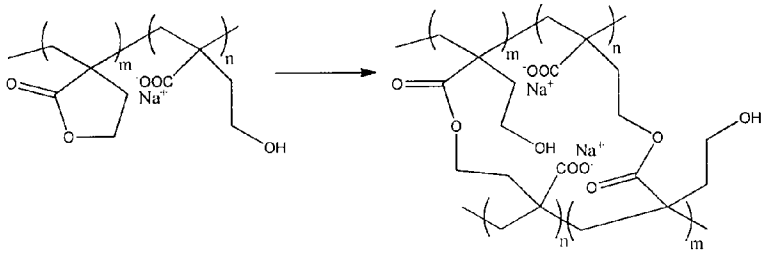
Exemplo 6. Síntese de poli(α-metileno-γ-butirolactona) reticulado e seu polímero iônico.

A um frasco de um pescoço de 250 mL foram adicionados 5,00 g (0,051 mol) α-metileno-γ-butirolactona recentemente destilada (TCI America, ≥95,0 %), 75 mg (0,255 mmol) de triacrilato de trimetilolpropano (Sigma-Aldrich St Louis MO), 61,9 mg (0,35 mmol) de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrila) (AIBN, Sigma-Aldrich), e 100 mL de benzeno. O frasco foi congelado-bombeado-descongelado durante 3 ciclos. O frasco depois foi aquecido em um banho de óleo a 70 °C sob nitrogênio durante 16 horas. Um suspensão espessa amarela clara foi formada. Depois que o frasco foi esfriado até a temperatura ambiente, a suspensão foi filtrada através da filtração a vácuo. O pó sólido branco foi coletado, e seco durante a noite sob vácuo (0,5 a 1,0 Torr) a 60 °C. A quantidade total de sólido coletado: 4,5 g (rendimento de 90,0 %). A fração solúvel do polímero (em DMF) foi **CARACTERIZADA** por GPC M_n = 20037, PDI = 3,31 (fase móvel: DMF com LiBr a 0,1 % em peso, padrões de PMMA). A fração solúvel do polímero (em $DMSOd_6$) foi analisada por RMN de ^1H. 2,05 (br, 4H, $-CH_2$ unidade de repetição e $-CH_2$ em lactona próximo à unidade de repetição); 4,31 (br, 2H, $-CH_2$ próximo ao oxigênio de lactona/éster).

A um frasco de um pescoço de 250 mL foram adicionados 4,42 g (0,045 mol de unidade de repetição) do pó branco polimérico reticulado acima, 1,8 g (0,045 mol) de hidróxido de sódio (Fisher Chemicals), e 88 g de água desionizada. A mistura foi submetida ao refluxo em um banho de óleo a 100 °C durante 17 horas. A solução de reação laranja escura foi quase clara e homogêneo, mas com poucos sólidos. A solução polimérica se tornou completamente clara depois que ela foi filtrada através de um filtro de PTFE de 0,45 µm. A solução foi transferida em um *watch glass* de 6 polegadas e mantida em um forno a vácuo ajustado a 45 °C. A solução foi seca durante 48 horas sob vácuo. A AUL do polímero resultante a 0,3 psi foi 8,7. Capacidade de absorvência livre (3,6 horas de tempo de imersão): 81,5 (água DI) 20,9 (solução salina a 8,0 %). Sem limitar a invenção a uma teoria, acredita-se que, neste exemplo, o reticulador de éster é saponificado para fornecer uma solução clara; e que o ciclo de secagem depois de abertura do anel induziu a reticulação, de modo que a amostra depois formou um gel em água e foi capaz de suportar uma carga.

Exemplo 7. Síntese do polímero iônico reticulado derivado de um polímero iônico derivado de poli(α-metileno-γ-butirolactona).

O polímero iônico de poli(α-metileno-γ-butirolactona) foi reticulado de acordo com a representação esquemática no Esquema 7.



Esquema 7

A um *watch glass* de 6 polegadas foram adicionados 20 g (7,1 % de sólidos, 0,0126 mol) de solução do polímero iônico de poli(α-metileno-γ-butirolactona) (produto do Esquema 2 acima). O *watch glass* foi colocado em um forno a vácuo Isotemp (Fischer Scientific Modelo 280 A) ajustado a 45 °C. O polímero foi seco sob vácuo durante 72 horas. AUL a 0,3 psi de carga foi 12,0

Exemplo 8. Síntese de poli(α-metileno-γ-butirolactona-*N,N'*-metileno bis(acrilamida)) reticulado e seu polímero iônico.

A um frasco de um pescoço de 250 mL foram adicionados 5,00 g (0,051 mol) α-metileno-γ-butirolactona recentemente destilada (obtida a partir de TCI America, ≥95,0 %), 39 mg (0,253 mmol) de bis(acrilamida) de *N,N'*-metileno (Sigma-Aldrich St Louis MO, 99 %), 61,9 mg (0,35 mmol) de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrila) (AIBN, Sigma-Aldrich), e 100 mL de benzeno. O frasco foi congelado-bombeado-descongelado durante 3 ciclos. O frasco depois foi aquecido em um banho de óleo a 70 °C sob nitrogênio durante 20 horas. Uma suspensão espessa branca foi formada. Depois que o frasco foi esfriado até a temperatura ambiente, a suspensão foi filtrada através da filtração a vácuo. O pó sólido branco foi coletado, e seco durante a noite sob vácuo (0,5 a 1,0 Torr) a 60 °C. A quantidade total de sólido coletado: 4,5 g (rendimento de 90,0 %). A fração solúvel do polímero (em DMF) foi caracterizada por GPC M_n = 18700, PDI = 3,22 (fase móvel: DMF com LiBr a 0,1 % em peso, padrões de PMMA).

A um frasco de cintilação de 10 mL foram adicionados 0,5 g (5,1 mmols de unidade de repetição) do pó branco polimérico reticulado acima, 0,61 gm (3,1 mmols), hidróxido de sódio a 20 % (obtido a partir da Fisher Chemicals, USA) em água, e 2,83 mL de H_2O (obtida a partir da Sigma Aldrich, St Louis, USA). A mistura foi mantida em um forno isotemp (Fisher Scientific Modelo 280) ajustado a 100 °C durante 2 horas. Um gel claro foi observado em 2 horas. O gel foi seco em um forno a vácuo (30 torr) a 100 °C durante 3 horas. AUL foi realizada no polímero seco a 0,3 psi de carga AUL = 6,1.

Exemplo Comparativo 9: Síntese de poli(ácido acrílico-triacrilato de trimetilolpropano) reticulado.

A um frasco de vidro de fundo redondo três pescoços, equipado com um agitador mecânico e um termopar com uma entrada de nitrogênio no lado do tubo de entrada foram adicionados 70,38 g de cáustico a 20 % (0,353 mol) e 15,63 g de água. Em seguida, 26 g de ácido acrílico (0,36 mol) foram lentamente adicionados por intermédio de um funil de gote-

jamento. Depois que a mistura foi esfriada até a temperatura ambiente, 0,28 g de uma solução ativa a 40 % em peso de Versenex 80 (penta-acetato de dietileno glicol triamina da Aldrich) foram adicionados. Depois, 0,8 g de triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) foi dissolvido em 13,75 g de ácido acrílico (0,19 mol) e adicionado ao frasco de reação. O funil de gotejamento foi removido e a abertura foi coberta por um septo. Uma quantidade de 0,2 ml de uma solução a 0,1 % de $FeSO_4$ x $7H_2O$ foi adicionada por uma seringa através do septo, seguido por 0,635 ml de uma solução de $Na_2S_2O_8$ a 10 %. A reação iniciou imediatamente. Um gel foi formado. Depois que a temperatura atingiu o máximo, o frasco foi aquecido durante uma hora adicional a 70 °C usando um manto de aquecimento. Depois, o gel aquoso foi removido e foi moído em um moedor de laboratório. Uma porção foi aquecida em um forno a vácuo durante 2 horas a 170 °C e uma segunda porção foi aquecida durante várias horas a 220 °C. Os produtos foram moídos e peneirados com peneiras de malha 30 (595 µm) e malha 50 (297 µm).

A Tabela 1 mostra a solubilidade nos meios de hidrólise depois que a reação de hidrólise, absorção de água sob carga (AUL) e absorvência livre dos polímeros dos exemplos precedentes.

Tabela 1.

Ex.	Solubilidade	AUL	Absorvência livre Solução salina a 0,9 % Depois de 30 min	Absorvência livre Solução salina a 0,9 % Depois de 2 horas	Absorvência livre Água destilada Depois de 30 min	Absorvência livre Água destilada Depois de 2 horas
1	Solúvel	-	-	-	-	-
2	**	-	-	-	-	-
3	Gel	15,7	22,3	19,1	50,8	65,2
4	Solúvel	-	-	-	-	-
5	Solúvel	-	-	-	-	-
6	Gel	8,7		30,6		70,1
7	Gel	12,0				
8	Gel	6,1				
9*	Gel	19,6	15,0	13,7	36,7	36,2

*Comparativo

** Suspensão branca

Exemplo 10. Síntese de poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 191 kDa.

A um frasco de fundo redondo de 250 mL, equipado com uma barra agitadora magnética foram adicionados 44,080 g (2,45 mols) de água e 0,523 g ($1,81 \times 10^{-3}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %). A mistura foi aquecida sob fluxo de nitrogênio a 75 °C, tempo no qual uma mistura de monômero que consiste de 20,81 g ($2,12 \times 10^{-1}$ mols) de α-metileno-γ-butirolactona que tinha sido previamente filtrada em alumina básica e 1,100 g ($1,83 \times 10^{-2}$ mols) de ácido acrílico foi adicionado, às gotas, durante 110 minutos. Depois de 10 minutos de adição da mistura de monômero, uma mistura aquosa que consiste

de 83,48 g (4,63 mols) de água, 1,32 g ($4,58 \times 10^{-3}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %), 0,065 g ($2,73 \times 10^{-4}$ mols) de persulfato de sódio, e 0,18 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 20 % foi adicionada, às gotas, durante 110 minutos. Depois que o monômero e as misturas aquosas foram completamente adicionados, a emulsão foi deixada agitar durante 60 minutos adicionais, depois que a reação foi esfriada até a temperatura ambiente e seca sob vácuo a 90 °C durante a noite. A cromatografia por exclusão de tamanho produziu uma massa molecular média em peso de 191 kDa e uma polidispersibilidade de 1,62, em relação aos padrões de poliestireno.

Exemplo 11. Síntese de poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 507 kDa.

A um frasco de fundo redondo de 250 mL, equipado com uma barra agitadora magnética foram adicionados 44,045 g (2,44 mols) de água e 0,512 g ($1,78 \times 10^{-3}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %). A mistura foi aquecida sob fluxo de nitrogênio a 74 °C, tempo no qual uma mistura de monômero que consiste de 20,805 g ($2,13 \times 10^{-1}$ mols) de α-metileno-γ-butirolactona que tinha sido previamente filtrada em alumina básica e 1,100 g ($1,83 \times 10^{-3}$ mols) de ácido acrílico foi adicionado, às gotas, durante 110 minutos. Depois de 10 minutos de adição da mistura de monômero, uma mistura aquosa que consiste de 83,37 g (4,63 mols) de água, 1,32 g ($4,58 \times 10^{-3}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %), 0,047 g ($1,97 \times 10^{-4}$ mols) de persulfato de sódio, e 0,175 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 20 % também foi adicionada por intermédio de bomba de seringa durante 110 minutos. Depois que o monômero e as misturas aquosas foram completamente adicionados, a emulsão foi deixada agitar durante 60 minutos adicionais, depois que a reação foi esfriada até a temperatura ambiente e seca sob vácuo a 90 °C durante a noite. A cromatografia por exclusão de tamanho produziu uma massa molecular média em peso de 507 kDa e uma polidispersibilidade de 1,75, em relação aos padrões de poliestireno.

Exemplo 12. Síntese de poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 817 kDa.

A um frasco de fundo redondo de 50 mL, equipado com uma barra agitadora magnética foram adicionados 5,890 g (0,327 mol) de água e 0,090 g ($3,12 \times 10^{-4}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %). A mistura foi aquecida sob fluxo de nitrogênio a 74 °C, tempo no qual uma mistura de monômero que consiste de 2,850 g ($2,91 \times 10^{-2}$ mols) de α-metileno-γ-butirolactona que tinha sido prévia e fracionalmente destilada e filtrada em alumina básica e 0,150 g ($2,50 \times 10^{-3}$ mols) de ácido acrílico foi adicionado por intermédio de bomba de seringa durante 130 minutos. Depois de 10 minutos de adição da mistura de monômero, uma mistura aquosa que consiste de 11,130 g (0,618 mol) de água, 0,185 g ($6,42 \times 10^{-4}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %), 0,002 g ($9,24 \times 10^{-6}$ mols) de persulfato de sódio, e 0,061 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 20 % também foi adicionada por intermédio de bomba de seringa durante 130 minutos. Depois que o mo-

nômero e as misturas aquosas foram completamente adicionados, a emulsão foi deixada agitar durante 60 minutos adicionais, depois que a reação foi esfriada até a temperatura ambiente e seca sob vácuo a 90 °C durante a noite. A cromatografia por exclusão de tamanho produziu uma massa molecular média em peso de 817 kDa e uma polidispersibilidade de 1,87, em relação aos padrões de poliestireno.

Exemplo 13. Síntese de poli(α-metileno-γ-valerolactona-ácido acrílico) 647 kDa.

A um frasco de fundo redondo de 50 mL, equipado com uma barra agitadora magnética foram adicionados 6,172 g (0,343 mol) de água e 0,078 g ($2,70 \times 10^{-4}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %). A mistura foi aquecida sob fluxo de nitrogênio a 73 °C, ponto no qual uma mistura de monômero que consiste de 2,913 g ($2,58 \times 10^{-2}$ mols) de α-metileno-γ-valerolactona que tinha sido prévia e fracionalmente destilada e filtrada em alumina básica e 0,154 g ($2,56 \times 10^{-3}$ mols) de ácido acrílico foram adicionados por intermédio de bomba de seringa durante 120 minutos. Depois de 10 minutos de adição da mistura de monômero, uma mistura aquosa que consiste de 11,677 g (0,649 mol) de água, 0,198 g ($6,87 \times 10^{-4}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %), 0,004 g ($1,68 \times 10^{-5}$ mols) de persulfato de sódio, e 0,029 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 20 % também foi adicionada por intermédio de bomba de seringa durante 120 minutos. Depois que o monômero e as misturas aquosas foram completamente adicionados, a emulsão foi deixada agitar durante 60 minutos adicionais, depois que a reação foi esfriada até a temperatura ambiente e seca sob vácuo a 90 °C durante a noite. A cromatografia por exclusão de tamanho produziu uma massa molecular média em peso de 647 kDa e uma polidispersibilidade de 2,77, em relação aos padrões de poliestireno.

Exemplo 14. Síntese de poli(α-metileno-γ-valerolactona-ácido acrílico) 931 kDa.

A um frasco de fundo redondo de 50 mL, equipado com uma barra agitadora magnética foram adicionados 7,3769 g (0,343 mol) de água e 0,084 g ($2,70 \times 10^{-4}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %). A mistura foi aquecida sob fluxo de nitrogênio a 73 °C, ponto no qual uma mistura de monômero que consiste de 3,4691 g ($2,58 \times 10^{-2}$ mols) de α-metileno-γ-valerolactona e 0,184 g ($2,56 \times 10^{-3}$ mols) de ácido acrílico foi adicionada por intermédio de bomba de seringa durante 115 minutos. Depois de 10 minutos de adição da mistura de monômero, uma mistura aquosa que consiste de 13,9194 g (0,649 mol) de água, 0,2360 g ($6,87 \times 10^{-4}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %), 0,0201 g ($1,68 \times 10^{-5}$ mols) de persulfato de sódio, e 0,0376 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 20 % também foi adicionada por intermédio de bomba de seringa durante 120 minutos. Depois que o monômero e as misturas aquosas foram completamente adicionados, a emulsão foi deixada agitar durante 60 minutos adicionais, depois que a reação foi esfriada até a temperatura ambiente e seca sob vácuo a 100 °C. A análise do polímero por DSC mostrou um T_g única a 210 °C. A cromatografia por exclusão de tamanho

produziu um peso molecular de 931 kDa e um PDI de 2,00.

Exemplo 15. Adição de solução cáustica a poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 191 kDa.

A um reator de aço inoxidável de alta pressão contendo 0,201 g do poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 191 kDa preparado no Exemplo 10 foi adicionado 3,993 g de uma solução cáustica a 10 %. O reator foi hermeticamente vedado e colocado em um forno a 140 °C durante 5 horas. Depois que o tempo foi distribuído, o reator foi removido e esfriado até a temperatura ambiente ao ar. Os teores do reator foram esvaziados em um jarro de 120 mL e o NaOH residual foi titulado novamente ao pH 7 usando 81 mL de HCl 0,1 N, sugerindo 93 % de saponificação dos grupos lactona.

Exemplo 16: Adição de KOH a poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 191 kDa.

A um reator de aço inoxidável de alta pressão, 0,2505 g do poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 191 kDa preparado na amostra do Exemplo 10 foi adicionado junto com 3,3066 g de um KOH a 4,25 %. O reator foi vedado e aquecido em um forno a 140 °C durante 5 horas, ponto no qual o mesmo foi esfriado até a temperatura ambiente. Uma vez esfriados, os teores do reator foram esvaziados em um jarro de 60 mL e a base residual foi titulada novamente a um pH de 7 com HCl 0,1 N. Usando 3,0 mL de titulador, o grau de abertura do anel foi calculado como 73 %.

Exemplo 17: A adição de 0,1 equivalente molar com base no número de grupos lactona de NaOH a poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 191 kDa.

A um frasco de cintilação carregado com 0,198 g do poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 191 kDa preparado no Exemplo 10 foi adicionado 0,0420 g de uma solução (aq) de NaOH a 20 % (0,1 de equivalente molar com base no número de grupos lactona). O frasco foi tampado e aquecido a 90 °C durante 2 horas antes de ser removido a partir do forno e deixado esfriar ao ar. A reação apresentou um pH 7, sugerindo a conversão completa da base e 10 % de saponificação dos grupos lactona.

Exemplo 18: A adição de 0,3 equivalente molar com base no número de grupos lactona de NaOH a poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 191 kDa.

A um frasco de cintilação carregado com 0,190 g do poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 191 kDa preparado no Exemplo 10 foi adicionado 0,1167 g de uma solução (aq) de NaOH a 20 % (0,3 equivalente molar com base no número de grupos lactona). O frasco foi tampado e aquecido a 90 °C durante 2 horas antes de ser removido a partir do forno e deixado esfriar ao ar. O NaOH não reagido foi titulado novamente ao pH 7 usando 0,4 mL de HCl 0,1 N, sugerindo 92 % de conversão da base e 27 % de saponificação dos grupos lactona.

Exemplo 19: A adição de DMF a poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 191

kDa.

A um frasco de cintilação equipado com uma barra agitadora magnética foram adicionados 0,82 g do poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 191 kDa preparado no Exemplo 10, 2,95 mL de DMF, e 0,041 g de trietilamina. A reação foi tampada e agitada a 65 °C antes da adição, às gotas, de 0,92 g de uma solução de KOH a 51 % e 7 mL de água. A reação foi agitada durante 90 minutos adicionais antes de ser deixada esfriar e a base residual foi titulada novamente ao pH 7 com 27 mL de HCl 0,1 N, sugerindo 74 % de saponificação.

Exemplo 20: Adição profética de LiOH a poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico).

A um reator de aço inoxidável de alta pressão contendo 0,200 g ($1,05 \times 10^{-6}$ mols) do poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 191 kDa preparado no Exemplo 10 foi adicionado 0,0451 g ($1,88 \times 10^{-3}$ mols) de LiOH. O reator foi hermeticamente vedado e colocado em um forno a 140 °C. Quando a reação foi concluída, o reator foi esfriado até a temperatura ambiente ao ar, esvaziado em um jarro de 120 mL e o LiOH residual foi titulado novamente ao pH 7 usando HCl 0,1 N para determinar o grau de abertura do anel. O grau antecipado de abertura do anel foi esperado ser maior do que 50 %.

Exemplo 21: Adição profética de CsOH a poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico).

A um reator de aço inoxidável de alta pressão contendo 0,200 g ($1,05 \times 10^{-6}$ mols) do poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 191 kDa preparado no Exemplo 10 foi adicionado 0,2823 g ($1,88 \times 10^{-3}$ mols) de CsOH. O reator foi hermeticamente vedado e colocado em um forno a 140 °C. Quando a reação foi concluída, o reator foi esfriado até a temperatura ambiente ao ar, esvaziado em um jarro de 120 mL e o LiOH residual foi titulado novamente ao pH 7 usando HCl 0,1 N para determinar o grau de abertura do anel. O grau antecipado de abertura do anel foi esperado ser maior do que 50 %.

Exemplo 22: Adição de uma solução cáustica a poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 507 kDa.

Uma amostra de 0,510 g do poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) preparado no Exemplo 11 com uma massa molecular média em peso de 507 kDa e uma polidispersibilidade de 1,75 foi adicionada a um frasco de cintilação, junto com 3,40 g (0,189 mol) de água e homogeneizada em um banho de sonicação para criar uma suspensão estável das partículas poliméricas em água. A suspensão depois foi exposta a 24 kHz de oscilações ultra-sônicas em *bursts* de 0,5 segundo por intermédio de um chifre ultra-sônico de titânio de 14 mm colocado exatamente abaixo da superfície líquida no frasco de cintilação. Depois de 5 minutos de agitação ultra-sônica, 1,38 g de uma solução cáustica a 20 % foi adicionado ao frasco e a mistura de reação foi frouxamente tampada e colocada em um forno a 90 °C du-

rante 125 minutos. A reação esfriada até a temperatura ambiente sob vácuo antes da análise de RMN de ^1H. A comparação dos prótons correspondentes à lactona aberta no anel com aquela da lactona fechada no anel mostrou que 86 % dos grupos lactona originais foram saponificados com êxito.

Exemplo 23: Adição de uma solução de NaOH a 20 % a poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 507 kDa.

A um frasco de cintilação carregado com 0,6321 g do poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 507 kDa preparado no Exemplo 11 foram adicionados 4,988 g de água e 1,1802 g de uma solução (aq) de NaOH a 20 %. O frasco foi tampado e colocado em um forno a 90 °C durante 120 minutos antes de remover o frasco e ajustar o pH da mistura de reação a 7 usando uma solução aquosa de ácido cítrico a 5 % antes da secagem. O polímero resultante seco foi completamente solúvel em água, conforme determinado opticamente como uma solução homogênea.

Exemplo 24: Adição de uma solução de NaOH a 50 % a poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 507 kDa.

A um frasco de cintilação carregado com 0,4866 g de um poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) de 507 kDa preparado no Exemplo 11 foram adicionados 2,7303 g de água e 1,8717 g de uma solução de NaOH a 50 %. A reação foi ultrassonicamente misturada usando *bursts* de 0,5 segundo de 24 kHz de agitação durante 120 minutos a 90 °C. A reação foi deixada esfriar até a temperatura ambiente antes de ser transferida a um béquer de 250 mL e o NaOH residual foi titulado novamente usando 171 mL de HCl 0,1 N, correspondendo a 66 % dos anéis de lactona sendo saponificados.

Exemplo 25: Formação de uma película de poli(α-metileno-γ-valerolactona-ácido acrílico) clara.

A um frasco de cintilação foram adicionados 267 mg do poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) preparado no Exemplo 14 e 5,14 mL de DMSO por diante um agitador de plataforma. Quando dissolvida, a solução foi pipetada sobre um painel de aço revestido com folha metálica e colocada em um forno a 100 °C. Vácuo foi aplicado para remover o solvente durante aproximadamente 60 minutos. O resultado foi uma película de poli(α-metileno-γ-valerolactona-ácido acrílico) transparente de 2 cm x 2 cm.

Exemplos 26 a 30: Grau da abertura do anel de poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 191 kDa.

A um frasco de cintilação foi adicionado uma quantidade prescrita do poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 191 kDa preparado no polímero do Exemplo 10 junto com aproximadamente 1 equivalente molar de uma solução (aq) de NaOH a 10 %. Os frascos foram tampados e colocados em um forno a 95 °C durante 120 minutos antes da remoção a partir do forno e deixados esfriar até a temperatura ambiente ao ar. A base residual

depois foi titulado novamente usando HCl (aq) 0,1 N a um pH de 7. A conversão da base foi calculada e usada para calcular o grau de abertura do anel, com os resultados resumidos na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados da saponificação como uma função de diluição do meio de reação.

Exemplo	Polímero em Massa (g)	Solução (aq) de NaOH a 10 % em Massa (g)	Volume de H_2O Adicionado (mL)	% de Anel Aberto
26	0,2514	0,9930	2,148	53,0
27	0,2557	0,9940	0,915	56,9
28	0,2520	1,0190	0,493	61,0
29	0,2460	1,0010	0,287	61,1
30	0,2529	1,0002	0,156	62,1

Conforme pode ser observado a partir dos resultados na Tabela 2, diminuindo a quantidade de água adicionada resulta em uma porcentagem maior de anéis abertos.

Exemplos 31 e 32 e Exemplos Comparativos 33 a 35: Reticulação pós-síntese de poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 507 kDa através dos grupos lactona pendentes.

Exemplos 31 e 32 foram preparados de acordo com o procedimento seguinte. Aproximadamente, 50 mg do poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 507 kDa preparado no Exemplo 11 que tinha sido seco, moído, e peneirado a um tamanho de partícula entre 297 e 595 µm (peneiras de malha 30 e 50, respectivamente) foram adicionados a um frasco com aproximadamente 15 mg de uma solução metanólica a 50 % em peso do dinucleófilo que será testado. Em alguns casos, um catalisador foi adicionado para aumentar a reatividade do reagente de reticulação. A amostra depois foi colocada em um forno a 100 °C durante 120 minutos ou até a evaporação do metanol. Depois da remoção e esfriamento dos frascos, 0,300 mL de DMSO foi adicionado a cada frasco e a solubilidade ou insolubilidade da amostra foi opticamente determinada (isto é, a amostra foi opticamente homogênea ou heterogênea). A insolubilidade foi tomada como evidência para a formação de uma rede reticulada. Os Exemplos Comparativos 33 e 34 foram preparados da mesma forma, exceto que nenhuma solução de reticulador foi adicionada. O Exemplo Comparativo 35 foi preparado da mesma forma, exceto que nenhuma solução de reticulador foi adicionada e a amostra não foi aquecida. Os resultados dos experimentos de solubilidade são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados dos experimentos de reticulação pós-síntese usando os reagentes dinucleofílicos através dos grupos lactona pendentes.

Exemplo	Reticulador	Polímero em Massa	Solução Reticuladora a 50 % em Massa	Catalisador $NaOH_{(aq)}$ a 20 %	Tempo a 100 °C	Solubilidade em DMSO
31	1,6-Hexanodiol	44,4 mg	47 mg	10 µL	2 h	Insolúvel
32	1,6-Hexanodiamina	51,0 mg	16 mg	---	2 h	Insolúvel
CE 33	Nenhum	42,2 mg	---	10 µL	2 h	Solúvel
CE 34	Nenhum	55 mg	---	---	2 h	Solúvel

CE 35	Nenhum	51 mg	---	---	---	Solúvel

Conforme pode ser observado a partir dos resultados na Tabela 3, a formação de um polímero reticulado insolúvel foi observada com a adição de um reticulador.

Exemplos 36 e 37. Pós-síntese de reticulação profética de poli(α-metileno-γ-valerolactona-ácido acrílico) 647 kDa através dos grupos lactona pendentes.

Similar aos Exemplos 31 e 32, exceto que a amostra de polímero a ser reticulada foi uma amostra de poli(α-metileno-γ-valerolactona-ácido acrílico) similar àquela preparada no Exemplo 13. O Exemplo 36 foi reagido com 1,6-hexanodiol na presença de um Catalisador de NaOH para produzir uma rede reticulada e insolúvel, enquanto que o Exemplo 37 que foi reagido com 1,6-Hexanodiamina sem um catalisador também produziu uma rede reticulada e insolúvel. A insolubilidade, conforme nos exemplos acima, foi determinada a olho nu como a presença de uma solução homogênea ou mistura de duas fases.

Exemplos 38 a 40 e Exemplos Comparativos 41 e 42: Reticulação pós-síntese de poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) 507 kDa usando os reagentes dieletrofílicos.

Além da reticulação pós-síntese através dos grupos lactona pendentes, a reticulação pós-síntese do poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) saponificado pode ser realizada usando os reagentes dieletrofílicos. Nestes exemplos, os frascos foram carregados com aproximadamente 0,50 g do poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) preparado no Exemplo 11, em que 67 % dos anéis de lactona foram saponificados por solução cáustica aquosa a 90 °C durante 120 minutos. A cada frasco foi adicionado aproximadamente 40 µL de um reticulador e as misturas de reação foram aquecidas a 90 °C durante 120 minutos. Os Exemplos Comparativos 41 e 42 foram preparados da mesma forma, exceto que nenhuma solução de reticulador foi adicionada.

Tabela 4. Resultados da reticulação pós-síntese dos experimentos de poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico) parcialmente saponificados usando os reagentes dieletrofílicos.

Exemplo	Reticulador	Polímero em Massa	Vol de Catalisador de NaOH a 20 %	Vol de Solução Reticuladora a 50 %	Tempo a 90 °C (h)	Solúvel em Água?
38	Sebacato de Dietila	48 mg	2,3 µL	40 µL	2	Insolúvel
39	Éter Diglicidílico de Butanodiol	45 mg	2,3 µL	40 µL	2	Insolúvel
40	Di-isocianato de Isoforona	51 mg	---	80 µL	2	Insolúvel
CE 41	Nenhum	48 mg	2,3 µL	---	2	Solúvel
CE 42	Nenhum	47 mg	---	---	---	Solúvel

Conforme pode ser observado a partir dos resultados na Tabela 4, a formação de um polímero reticulado insolúvel formado nos Exemplos 38 a 40.

Exemplos 43 a 45. Pós-síntese de reticulação profética de poli(α-metileno-γ-valerolactona-ácido acrílico) 647 kDa usando os reagentes dieletrofílicos.

Similar aos Exemplos 38 a 41, exceto a amostra de polímero a ser reticulada foi uma amostra de poli(α-metileno-γ-valerolactona-ácido acrílico) similar àquela preparada no Exemplo 18. O Exemplo 43 foi reticulado com sebacato de dietila na presença de um catalisador de NaOH para produzir uma rede reticulada e insolúvel. O Exemplo 44 foi reagido com éter diglicidílico de butanodiol na presença de um catalisador de NaOH, para produzir uma rede reticulada e insolúvel. Finalmente, o Exemplo 45 foi reagido com di-isocianato de isoforona sem um catalisador para produzir uma rede reticulada e insolúvel. A insolubilidade, conforme nos exemplos acima, foi determinada a olho nu como a presença de uma solução homogênea ou mistura de duas fases.

Exemplos 46 a 48: Determinação de Sol-Gel de poli(α-metileno-γ-valerolactona-ácido acrílico).

A um frasco de fundo redondo de 150 mL, equipado com uma barra agitadora magnética foram adicionados 11,730 g (0,651 mol) de água e 0,140 g ($4,85 \times 10^{-4}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %). A mistura foi aquecida sob fluxo de nitrogênio a 71 °C, tempo no qual uma mistura de monômero que consiste de 5,561 g ($4,91 \times 10^{-2}$ mols) de α-metileno-γ-valerolactona, 0,290 g ($4,83 \times 10^{-3}$ mols) de ácido acrílico, e 0,2 %, 0,5 % ou 1,0 % em peso de reticulador de éter alílico de pentaeritritol (pureza a 70 %) foi adicionada, às gotas, durante 110 minutos. Depois de 5 minutos de adição da mistura de monômero, uma mistura aquosa que consiste de 22,270 g (1,237 mol) de água, 0,355 g ($1,23 \times 10^{-3}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %), 0,039 g ($1,63 \times 10^{-4}$ mols) de persulfato de sódio, e 0,053 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 20 % também foi adicionada, às gotas, durante 110 minutos. Depois que os monômeros e as misturas aquosas foram completamente adicionados, a emulsão foi deixada agitar durante 60 minutos adicionais, depois que a reação foi esfriada até a temperatura ambiente e seca durante 16 horas a 90 °C sob vácuo. Em cada experimento, um excesso de 100 vezes de DMF foi adicionado à amostra de polímero e deixado repousar em um agitador de plataforma durante 22 horas. O DMF depois foi decantado e o solvente removido sob vácuo para determinar a massa das cadeias solúveis. A porção insolúvel também foi seca sob vácuo para determinar a infração solúvel.

Tabela 5. Determinação da fração Sol e Gel para os Exemplos 46 a 48.

Exemplo	Carga de Éter Alílico de Pentaeritritol (% em peso)	Fração de Gel em Massa (g)	Fração Solúvel em Massa (g)	Gel (%)	Sol (%)
46	0,2 %	0,165	<0,001	> 99 %	< 1 %
47	0,5 %	0,178	<0,001	> 99 %	< 1 %
48	1,0 %	0,155	<0,001	> 99 %	< 1 %

Os resultados na Tabela 5 mostram as frações solúveis e insolúveis obtidas a partir de três polimerizações de poli(α-metileno-γ-valerolactona-ácido acrílico) utilizando quantida-

des variadas de reticulador de éter alílico de pentaeritritol.

Exemplo 49. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-valerolactona-triallil amina-ácido acrílico).

A um frasco de fundo redondo de 150 mL, equipado com uma barra agitadora magnética foram adicionados 10,00 g (0,555 mol) de água e 0,115 g ($3,99 \times 10^{-4}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %). A mistura foi pré-aquecida sob fluxo de nitrogênio a 75 °C, tempo no qual uma mistura de monômero que consiste de 4,725 g ($4,18 \times 10^{-2}$ mols) de α-metileno-γ-valerolactona, 0,250 g ($4,16 \times 10^{-3}$ mols) de ácido acrílico, e 0,036 g ($2,62 \times 10^{-4}$ mols) de triallil amina foi adicionado, às gotas, durante 120 minutos. Depois de 5 minutos de adição da mistura de monômero, uma mistura aquosa que consiste de 18,937 g (1,05 mol) de água, 0,300 g ($1,04 \times 10^{-3}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %), 0,033 g ($1,39 \times 10^{-4}$ mols) de persulfato de sódio, e 0,037 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 20 % também foi adicionada, às gotas, durante 120 minutos. Depois que a adição do monômero e das misturas aquosas foram concluídas, a emulsão foi agitada durante 60 minutos adicionais, depois que a reação foi esfriada até a temperatura ambiente e o polímero pode ser seco sob vácuo para o isolamento.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 50. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-butirolactona-triallil amina-ácido acrílico).

Similar ao Exemplo 49, exceto α-metileno-γ-butirolactona foi usado no lugar de α-metileno-γ-valerolactona.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 51. Síntese de copolímero de poli(acrilato de α-metileno-γ-butirolactona-n-butila-ácido acrílico).

A um frasco de fundo redondo de 100 mL, equipado com uma barra agitadora magnética foram adicionados 8,819 g (0,490 mol) de água e 0,116 g ($4,02 \times 10^{-4}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %). A mistura foi aquecida sob fluxo de nitrogênio a 73 °C, tempo no qual uma mistura de monômero que consiste de 2,102 g ($2,14 \times 10^{-2}$ mols) de α-metileno-γ-butirolactona, 2,102 g de acrilato de n-butila ($1,64 \times 10^{-2}$ mols) e 0,220 g ($3,66 \times 10^{-3}$ mols) de ácido acrílico foi adicionada por intermédio de bomba de seringa durante 115 minutos. Depois de 10 minutos de adição da mistura de monômero, uma mistura aquosa que consiste de 16,711 g (0,928 mol) de água, 0,267 g ($9,26 \times 10^{-4}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %), 0,026 g ($1,09 \times 10^{-4}$ mols) de persulfato de sódio, e 0,033 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 20 % foi adicionada por intermédio de bomba de seringa durante 115 minutos. Depois que o monômero e as misturas aquosas foram completamente adicionados, a emulsão foi deixada agitar durante 60 minutos adicionais, depois que a reação foi esfriada até a temperatura ambiente e seca sob vácuo a 90

°C durante a noite. A cromatografia por exclusão de tamanho produziu um pico monomodal com uma massa molecular média em peso de 296 kDa e uma polidispersibilidade de 2,84, em relação aos padrões de poliestireno. Calorimetria de varredura diferencial mostrou uma transição de primeira ordem única a aproximadamente 21 °C.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 52. Síntese de copolímero de poli(α-metileno-γ-butirolactona-acrilato de n-butila-ácido acrílico).

Similar ao Exemplo 51, com a exceção seguinte: 3,390 g ($3,46 \times 10^{-2}$ mols) de α-metileno-γ-butirolactona e 1,075 g ($8,39 \times 10^{-3}$ mols) de acrilato de n-butila foram usados na mistura de monômero, produzindo um polímero com uma temperatura de transição vítrea de 145 °C. A comparação à equação de Fox sugere que o copolímero estatístico contém aproximadamente 11 % de acrilato de n-butila de unidades repetidas.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 53a e b. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-valerolactona-acrilato de n-butila-ácido acrílico).

Similar ao Exemplo 51 e Exemplo 52, exceto α-metileno-γ-valerolactona foi usado no lugar de α-metileno-γ-butirolactona.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 54. Síntese de copolímero de poli(α-metileno-γ-butirolactona-estireno-ácido acrílico).

A um frasco de fundo redondo de 100 mL, equipado com uma barra agitadora magnética foram adicionados 8,825 g (0,490 mol) de água e 0,117 g ($4,06 \times 10^{-4}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %). A mistura foi aquecida sob fluxo de nitrogênio a 73 °C, tempo no qual uma mistura de monômero que consiste de 3,079 g ($3,14 \times 10^{-2}$ mols) de α-metileno-γ-butirolactona, 1,082 g de estireno ($1,04 \times 10^{-2}$ mols) e 0,220 g ($3,66 \times 10^{-3}$ mols) de ácido acrílico foi adicionado por intermédio de bomba de seringa durante 130 minutos. Depois de 10 minutos de adição da mistura de monômero, uma mistura aquosa que consiste de 16,694 g (0,927 mol) de água, 0,269 g ($9,33 \times 10^{-4}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %), 0,033 g ($1,39 \times 10^{-4}$ mols) de persulfato de sódio, e 0,041 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 20 % foi adicionada por intermédio de bomba de seringa durante 130 minutos. Depois que o monômero e as misturas aquosas foram completamente adicionados, a emulsão foi deixada agitar durante 60 minutos adicionais, depois que a reação foi esfriada até a temperatura ambiente e seca sob vácuo a 90 °C durante a noite. A cromatografia por exclusão de tamanho produziu um pico monomodal com uma massa molecular média em peso de 104 kDa e uma polidispersibilidade de 1,96, em relação aos padrões de poliestireno. A calorimetria de varredura diferencial mostrou uma transição de primeira ordem única a aproximadamente 167 °C.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 55. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-valerolactona-estireno-ácido acrílico).

Similar ao Exemplo 54, exceto α-metileno-γ-valerolactona foi usado no lugar de α-metileno-γ-butirolactona.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 56. Síntese de copolímero de poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido acrílico).

A um frasco de fundo redondo de 100 mL, equipado com uma barra agitadora magnética foram adicionados 8,800 g (0,489 mol) de água e 0,108 g ($3,75 \times 10^{-4}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %). A mistura foi aquecida sob fluxo de nitrogênio a 73 °C, tempo no qual uma mistura de monômero que consiste de 4,103 g ($4,18 \times 10^{-2}$ mols) de α-metileno-γ-butirolactona e 0,278 g ($4,63 \times 10^{-3}$ mols) de ácido acrílico foi adicionada por intermédio de bomba de seringa durante 135 minutos. Depois de 15 minutos de adição da mistura de monômero, uma mistura aquosa que consiste de 16,661 g (0,926 mol) de água, 0,282 g ($9,78 \times 10^{-4}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %), 0,034 g ($1,43 \times 10^{-4}$ mols) de persulfato de sódio, e 0,032 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 20 % foi adicionada por intermédio de bomba de seringa durante 135 minutos. Depois que o monômero e as misturas aquosas foram completamente adicionados, a emulsão foi deixada agitar durante 60 minutos adicionais, depois que a reação foi esfriada até a temperatura ambiente e seca sob vácuo a 90 °C durante a noite. A cromatografia por exclusão de tamanho produziu um pico monomodal com uma massa molecular média em peso de 126 kDa e uma polidispersibilidade de 2,12, em relação aos padrões de poliestireno. A calorimetria de varredura diferencial mostrou uma transição de primeira ordem única a aproximadamente 174 °C.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 57. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-valerolactona-ácido acrílico).

Similar ao Exemplo 56, exceto α-metileno-γ-valerolactona foi usado no lugar de α-metileno-γ-butirolactona. O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 58. Síntese de copolímero de poli(α-metileno-γ-butirolactona-N,N-dimetil acrilamida).

A um frasco de fundo redondo de 100 mL, equipado com uma barra agitadora magnética foram adicionados 8,844 g (0,491 mol) de água e 0,121 g ($4,20 \times 10^{-4}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %). A mistura foi aquecida sob fluxo de nitrogênio a 73 °C, tempo no qual uma mistura de monômero que consiste de 2,053 g ($2,09 \times 10^{-2}$ mols)

de α-metileno-γ-butirolactona e 2,113 g ($2,13 \times 10^{-2}$ mols) N,N-dimetil acrilamida foi adicionado por intermédio de bomba de seringa durante 120 minutos. Depois de 10 minutos de adição da mistura de monômero, uma mistura aquosa que consiste de 16,658 g (0,925 mol) de água, 0,264 g ($9,15 \times 10^{-4}$ mols) de dodecilsulfato de sódio (solução aquosa a 20 %), 0,029 g ($1,22 \times 10^{-4}$ mols) de persulfato de sódio, e 0,028 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 20 % foi adicionada por intermédio de bomba de seringa durante 120 minutos. Depois que o monômero e as misturas aquosas foram completamente adicionados, a emulsão foi deixada agitar durante 60 minutos adicionais, depois que a reação foi esfriada até a temperatura ambiente e seca sob vácuo a 90 °C durante a noite. A cromatografia por exclusão de tamanho produziu um pico monomodal com uma massa molecular média em peso de 200 kDa e uma polidispersibilidade de 3,32, em relação aos padrões de poliestireno. A calorimetria de varredura diferencial mostrou uma transição de primeira ordem a aproximadamente 162 °C.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 59. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-valerolactona-N,N-dimetil acrilamida).

Similar ao Exemplo 58, exceto α-metileno-γ-valerolactona foi usado no lugar de α-metileno-γ-butirolactona.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 60. Síntese profética de poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido itacônico-ácido acrílico).

A um frasco de fundo redondo de 100 mL com uma barra agitadora magnética e condensador de refluxo foram adicionados 25 g (1,389 mol) de água e 22,75 g ($1,75 \times 10^{-1}$ mols) de ácido itacônico. A mistura foi aquecida sob fluxo de nitrogênio a 75 °C, tempo no qual uma mistura de monômero que consiste de 17,20 g ($1,75 \times 10^{-1}$ mols) de α-metileno-γ-butirolactona e 2,00 g ($3,33 \times 10^{-2}$ mols) de ácido acrílico foram adicionados por intermédio de bomba de seringa durante 300 minutos em refluxo. Depois de 10 minutos de adição da mistura de monômero, uma mistura aquosa que consiste de 18,015 g (1,00 mol) de água, 1,42 g ($5,97 \times 10^{-3}$ mols) de persulfato de sódio, e 1,32 g ($3,33 \times 10^{-2}$ mols) de hidróxido de sódio foi adicionada por intermédio de bomba de seringa durante 300 minutos em refluxo. Depois que o monômero e as misturas aquosas foram completamente adicionados, a emulsão foi deixada agitar durante 60 minutos adicionais antes de esfriar até a temperatura ambiente e secar sob vácuo na temperatura elevada para o isolamento.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 61. Síntese profética de poli(α-metileno-γ-valerolactona-ácido acrílico).

Similar ao Exemplo 60, exceto α-metileno-γ-valerolactona foi usado no lugar de α-metileno-γ-butirolactona.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 62. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-butirolactona-acrilato de octadecila).

Um reator de alta pressão com um agitador magnético foi carregado com 31,50 g (1,75 mol) de água, 13,50 g (0,232 mol) de acetona, 25,0 g ($7,70 \times 10^{-2}$ mols) de acrilato de octadecila, 25,0 g (0,255 mol) de α-metileno-γ-butirolactona, 1,25 g ($4,08 \times 10^{-3}$ mols) de estearato de sódio, e 0,13 g ($5,46 \times 10^{-4}$ mols) de persulfato de sódio. Dois ciclos congelados-bombeados-descongelados usando nitrogênio líquido suficientemente desgaseifica o meio de reação antes de vedar o reator e aquecimento a 60 °C. A reação foi agitada durante 16 horas a 60 °C antes de esfriar até a temperatura ambiente e secar sob vácuo na temperatura elevada para o isolamento.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 63. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-valerolactona-acrilato de octadecila).

Similar ao Exemplo 62, exceto α-metileno-γ-valerolactona foi usado no lugar de α-metileno-γ-butirolactona.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 64. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-butirolactona-acrilonitrila-p-sulfonato de estireno).

A um reator de aço inoxidável de alta pressão com agitação foram adicionados 7,82 g (0,147 mol) de acrilonitrila, 7,82 g ($7,97 \times 10^{-2}$ mols) de α-metileno-γ-butirolactona, 0,50 g ($2,42 \times 10^{-3}$ mols) de p-estireno sulfonato de sódio e 36,88 g (2,05 mols) de água. O reator foi purgado com nitrogênio e 0,78 g ($5,33 \times 10^{-3}$ mols) peróxido de di-terc-butila foi adicionado à mistura de reação antes de o reator ser firmemente fechado e aquecido a 160 °C. Depois de 10 minutos a 160 °C, a polimerização foi deixada esfriar até a temperatura ambiente antes de secar o polímero sob vácuo na temperatura elevada para o isolamento.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 65. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-valerolactona-acrilonitrila-p-sulfonato de estireno).

Similar ao Exemplo 64, exceto α-metileno-γ-valerolactona foi usado no lugar de α-metileno-γ-butirolactona.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 66. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-butirolactona-butadieno-ácido acrílico).

Um frasco de fundo redondo de 150 mL com uma barra agitadora magnética foi carregado com 17 g (0,943 mol) de água, 0,01 g ($6,49 \times 10^{-5}$ mols) de hidroximetilsulfinato de sódio e 0,001 g ($2,63 \times 10^{-6}$ mols) de tetra-acetato de etileno diamina tetrassódio. O reator

foi aquecido a 80 °C sob nitrogênio. Depois de 5 minutos a 80 °C, 8 g de um monômero pré-emulsão que consiste de 26,5 g (0,490 mol) de butadieno, 18,5 g (0,189 mol) de α-metileno-γ-butirolactona, 1,5 g ($2,50 \times 10^{-2}$ mols) de ácido acrílico, 1,332 g ($3,82 \times 10^{-3}$ mols) de dodecil benzenossulfonato de sódio (solução aquosa a 15 %), 0,25 g ($1,24 \times 10^{-3}$ mols) de terc-dodecilmercaptano e 22 g (1,22 mol) de água foram adicionados por cânula durante 3 minutos. Adicionalmente, 1 g de uma mistura aquosa que consiste de 0,25 g ($4,20 \times 10^{-3}$ mols) de persulfato de sódio e 7 g (0,389 mol) de água foram adicionados durante 2 minutos. Depois da agitação durante 20 minutos a 80 °C, o restante da pré-emulsão de monômero e mistura aquosa foi uniformemente adicionado durante 300 minutos. Quando todas as adições foram concluídas, a polimerização foi deixada agitar durante 7 horas adicionais a 80 °C. Após a conclusão, o vapor foi passado através da mistura sob pressão reduzida e uma solução de 0,25 g ($1,62 \times 10^{-3}$ mols) de hidroximetilsulfinato de sódio em 1 g ($5,55 \times 10^{-2}$ mols) de água foram lentamente adicionados, com agitação. O pH da dispersão foi levado a 7 com concentração de amônia aquosa a 10 % antes de a dispersão ser seca sob vácuo na temperatura elevada para o isolamento.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 67. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-butirolactona-butadieno-ácido acrílico).

Similar ao Exemplo 66, exceto α-metileno-γ-valerolactona foi usado no lugar de α-metileno-γ-butirolactona.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 68. Síntese profética de partículas de núcleo-invólucro de poli(α-metileno-γ-butirolactona-butadieno).

Um frasco de 250 mL com agitação foi carregado com 42,3 g (2,35 mols) de água, 0,06 g ($2,83 \times 10^{-4}$ mols) de fosfato de tripotássio, 6,53 g de uma solução salina de potássio insaturada C_{14}-C_{18} a 10 %, 0,54 g de uma solução a 20 % de um sal de potássio de ácido de resina desproporcional, 0,12 g de uma dispersão ativa de formaldeído de naftaleno sulfonato de sódio a 47,5 %. O pH da solução foi ajustado com uma solução aquosa de potassa a 20 % entre 10,5 a 11. Ao reator foram adicionados 1,01 g de uma solução estoque ativadora (contendo 10 g (0,555 mol) de água, 0,1 g ($6,49 \times 10^{-4}$ mols) de sal de monossódio de ácido hidroximetano-sulfínico di-hidratado, e 0,03 g ($8,17 \times 10^{-5}$ mols) de complexo de sódio férrico de EDTA) e 23,75 g (0,242 mol) de α-metileno-γ-butirolactona. O reator foi purgado com nitrogênio antes da adição de 1,25 g ($2,31 \times 10^{-2}$ mols) de 1,3-butadieno. O reator foi vedado e aquecido a 23 °C com agitação antes da adição de 0,02 g de uma solução de hidroperóxido de pinano ativa a 44 %. A polimerização semeada foi considerada completa quando o teor de sólidos atingiu um *plateau*.

A polimerização do invólucro iniciou com a adição de 23,3 g da emulsão acima,

46,7 g (2,59 mols) de água e 1,01 g da solução estoque ativadora a partir daquela acima a um frasco de 250 mL com agitação. A mistura foi purgada com nitrogênio antes da adição de 7,5 g (0,139 mol) de 1,3-butadieno foi adicionado e o reator foi vedado e aquecido a 23 °C com agitação. A polimerização foi iniciada com a adição de 0,02 g de uma solução de hidroperóxido de pinano ativa a 44 %. A polimerização foi considerada completa quando o teor de sólidos atingiu um *plateau*, ponto no qual as partículas de núcleo/invólucro são isoladas por intermédio de secagem na temperatura elevada.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 69. Síntese profética de partículas de núcleo-invólucro de poli(α-metileno-γ-valerolactona-butadieno).

Similar ao Exemplo 68, exceto α-metileno-γ-valerolactona foi usado no lugar de α-metileno-γ-butirolactona.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 70. Síntese profética de partículas com núcleo de poli(α-metileno-γ-butirolactona) e invólucro de poliestireno.

Um reator foi carregado com água (2358 g), látex (0,39 g), e persulfato de sódio (3,1 g) e aquecido a 80 °C. Uma mistura de monômero de 382,8 g de α-metileno-γ-butirolactona, 277,2 g de ácido metracrílico, e 2,8 g de alquil benzeno sulfonato de sódio foram adicionados durante 120 minutos à carga inicial. A emulsão foi deixada agitar durante 60 minutos adicionais, depois de que o reator foi esfriado até a temperatura ambiente e o polímero núcleo foi removido

Um reator foi carregado com 1713 g de água, 192,2 g de látex de núcleo, e 3,27 g de persulfato de sódio e aquecido a 92 °C. Uma mistura de monômero de 733,6 g de estireno e 8,5 g de ácido acrílico foram adicionados durante o curso de 100 minutos, alimentando simultaneamente uma mistura aquosa de 112,3 g de água e 0,71 g de alquilbenzeno sulfonato de sódio. A emulsão foi deixada agitar durante 60 minutos adicionais, depois que o reator foi esfriado até a temperatura ambiente e o látex do núcleo/invólucro foi removido.

A saponificação do látex de núcleo/invólucro: Um reator de alta pressão foi carregado com 45 g de água, 100 g do látex de núcleo/invólucro, 0,6 g de alquilsulfonato de sódio, e 0,9 g de hidróxido de sódio. A mistura foi aquecida a 140 °C durante 10 a 14 horas.

Exemplo 71. Síntese profética de partículas com núcleo de poli(α-metileno-γ-valerolactona) e invólucro de poliestireno

Similar ao Exemplo 70, exceto α-metileno-γ-valerolactona foi usado no lugar de α-metileno-γ-butirolactona.

Exemplo 72. Síntese de copolímero de poli(α-metileno-γ-butirolactona-2-vinilpiridina).

A um frasco de fundo redondo de 500 mL seco com uma barra agitadora magnética

foram adicionados 1 g ($3,28 \times 10^{-3}$ mols) de oleato de sódio e 71,43 g (3,96 mols) de água. A reação foi aquecida a 60 °C, durante a agitação sob nitrogênio. Depois de 10 minutos a 60 °C, uma mistura de monômero que consiste de 22,86 g (0,217 mol) de 2-vinilpiridina e 21,33 g (0,217 mol) de α-metileno-γ-butirolactona, assim como uma mistura aquosa que consiste de 1,14 g ($3,74 \times 10^{-3}$ mols) de oleato de sódio, 0,36 g ($9,00 \times 10^{-3}$ mols) de NaOH, 0,36 g ($1,51 \times 10^{-3}$ mols) de persulfato de sódio, e 142,86 g (7,93 mols) de água foi adicionada durante 210 minutos. A polimerização foi deixada agitar a 60 °C durante 90 minutos adicionais antes de esfriar até a temperatura ambiente e secar sob vácuo para o isolamento.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 73. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-valerolactona-2-vinilpiridina).

Similar ao Exemplo 72, exceto α-metileno-γ-valerolactona foi usado no lugar de α-metileno-γ-butirolactona.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 74. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-butirolactona-ácido benzoico de metacrilato-4-vinil de hidroxietila).

A um frasco de fundo redondo de 250 mL, equipado com uma barra agitadora magnética foram adicionados 50 g (2,78 mols) de água e 1,67 g do tensoativo Abex EP-110 (Rhodia). A mistura foi aquecida sob fluxo de nitrogênio a 75 °C, tempo no qual uma mistura de monômero que consiste de 14,70 g ($1,50 \times 10^{-1}$ mols) de α-metileno-γ-butirolactona, 19,55 g ($1,50 \times 10^{-1}$ mols) de metacrilato de hidroxietila, e 1,71 g ($1,16 \times 10^{-2}$ mols) ácido 4-vinil benzoico foi adicionada por intermédio de bomba de seringa durante 180 minutos em refluxo. Depois de 10 minutos de adição da mistura de monômero, uma mistura aquosa que consiste de 16,667 g (0,925 mol) de água, 0,12 g ($5,04 \times 10^{-4}$ mols) de persulfato de sódio, foi adicionada por intermédio de bomba de seringa durante 180 minutos em refluxo. Depois que o monômero e as misturas aquosas foram completamente adicionados, a emulsão foi deixada agitar durante 60 minutos adicionais, depois que a reação foi deixada esfriar até a temperatura ambiente e seca sob vácuo na temperatura elevada para o isolamento.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 75. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-valerolactona-metacrilato de hidroxietila-ácido 4-vinil benzoico).

Similar ao Exemplo 74, exceto α-metileno-γ-valerolactona foi usado no lugar de α-metileno-γ-butirolactona.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 76. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-butirolactona-N-vinil pirrolidona-ácido metracrílico).

A um frasco de 100 mL com agitação foram adicionados 15,1 g (0,838 mol) de

água, 0,3 % em peso de um tensoativo de fosfato éster ácido ao pH = 6,5 (Gafac RE-410 através da GAF Corporation, por exemplo), 0,08 g ($8,87 \times 10^{-4}$ mols) de t-butil mercaptano, 0,02 g ($1,41 \times 10^{-4}$ mols) de pirofosfato de di-sódio, 0,01 g ($4,02 \times 10^{-5}$ mols) de persulfato de sódio, 0,01 % em peso de agente complexante metálico (tal como ácido picolínico), 9,1 g ($9,28 \times 10^{-2}$ mols) de α-metileno-γ-butirolactona, 0,5 g ($4,50 \times 10^{-3}$ mols) de N-vinil pirrolidona, e 0,3 g ($3,49 \times 10^{-3}$ mols) de ácido metracrílico. O frasco foi vedado e aquecido a 65 °C durante 12 horas antes de esfriar e secar sob vácuo para o isolamento.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 77. Síntese profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-valerolactona-N-vinil pirrolidona-ácido metracrílico).

Similar ao Exemplo 76, exceto α-metileno-γ-valerolactona foi usado no lugar de α-metileno-γ-butirolactona.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 78. Síntese de copolímero de poli(α-metileno-γ-valerolactona-divinil benzeno).

Um frasco de fundo redondo de 100 mL seco, equipado com uma barra agitadora magnética foi carregado com 1,0153 g ($8,98 \times 10^{-3}$ mols) de α-metileno-γ-valerolactona, 16,78 g (0,215 mol) de benzeno, 0,0561 g ($4,31 \times 10^{-4}$ mols) de divinil benzeno, e 0,0067 g ($4,08 \times 10^{-5}$ mols) de azobisisobutilnitrila. O reator foi purgado com nitrogênio durante 30 minutos antes de aquecer a 65 °C. O reator foi mantido a 65 °C durante 5 horas antes do esfriamento da mistura de reação até a temperatura ambiente e secagem sob vácuo.

O polímero resultante pode ser saponificado conforme descrito acima.

Exemplo 79. Abertura do anel profética de copolímero de poli(α-metileno-γ-butirolactona-estireno).

Um frasco de cintilação foi carregado com 0,200 g de um copolímero de poli(α-metileno-γ-butirolactona-estireno) relacionado ao Exemplo 54, junto com aproximadamente 0,5 g de uma solução cáustica aquosa a 20 %. O frasco foi tampado e colocado em um forno a 100 °C até a solução tornar de leitosa para clara. Quando a solução se tornou clara, a reação foi deixada 60 minutos adicionais na temperatura elevada antes de ser removida a partir do forno. O grau de abertura do anel foi esperado ser maior do que 50 % com respeito ao número de anéis de lactona no copolímero.

Exemplo 80. Formação de uma película clara de copolímero de poli(metileno-butirolactona-acrilato de n-butila).

Um frasco de cintilação foi carregado com 0,020 g do copolímero de poli(metileno-butirolactona-acrilato de n-butila) preparado no Exemplo 51 e 2,00 mL de DMSO. O frasco foi tampado e agitado em um agitador de plataforma até que o polímero foi dissolvido, tempo no qual a solução foi colocada em um cupom de aço inoxidável claro revestido com papel

alumínio e colocada em um forno a vácuo a 100 °C durante 30 minutos. Depois do cozimento na pressão reduzida, o cupom foi removido e esfriado até a temperatura ambiente antes que a película foi removida. Uma película dura, opticamente clara foi formada.

Exemplo 81. Medição de Sensibilidade Iônica.

A sensibilidade iônica dos polímeros do Exemplo 6 e Exemplo Comparativo 9 com base nas medições depois de 2 horas de tempo de imersão foi calculada de acordo com a equação seguinte:

$$f = 1 - \frac{\text{capacidade de absorvência livre em solução salina a 0,9 \%}}{\text{capacidade de absorvência livre em água DI}} \quad (1)$$

Tabela 6

Exemplo	*F*
6	0,35
Comparativo 9	0,62

Os resultados da Tabela 6 mostram que o valor mais baixo de *f* no Exemplo 6 demonstram sensibilidade iônica superior comparados ao Exemplo Comparativo ou em outras palavras, mais poder absorvente do Exemplo 6 foi retido na solução salina versus o Exemplo Comparativo 9.

Conforme usado neste relatório, os termos "um" e "uma" não denotam uma limitação de quantidade, mas, ao invés disso, denotam a presença de pelo menos um do item referenciado. "Ou" significa "e/ou." A menos que de outro modo definido, os termos técnicos e científicos usados neste relatório têm os mesmos significados, conforme é comumente entendido por uma pessoa habilitada na técnica a qual esta invenção pertence. Os compostos são descritos usando nomenclatura padrão. Por exemplo, qualquer posição não substituída por qualquer grupo indicado tem sua valência preenchida por uma ligação conforme indicado, ou um átomo de hidrogênio. Um traço ("-") que não está entre duas letras ou símbolos foi usado para indicar um ponto de ligação para um substituinte. Por exemplo, -CHO é ligado através de carbono do grupo carbonila.

"Polímero iônico", conforme usado neste relatório, se refere a um polímero contendo grupos carbóxi pendentes na forma de ácido ou sal, independente da % em mol relativa de unidades contendo os grupos carbóxi.

"Reticulado", conforme usado neste relatório, se refere a uma ligação covalente ou iônica que liga um polímero ou cadeia polimérica a um outro polímero ou cadeia polimérica.

"Carbóxi", conforme usado neste relatório, se refere aos grupos ácido (-COOH) e ionizados (COO- ou -COO-X). Será avaliado que existe um equilíbrio entre formas iônicas dos grupos carbóxi ionizados (isto é, quando o grupo X (por exemplo, amina) foi protonado e o grupo ácido carboxílico desprotonado) e a forma não iônica correspondente (isto é, quando os grupos contraíon (por exemplo, amina) e ácido carboxílico são neutros). As formas iônicas e não iônicas e misturas de equilíbrio das mesmas estão no escopo das fórmulas mostradas neste relatório.

Um "grupo hidrocarbila", conforme usado neste relatório, significa um grupo tendo o número especificado de átomos de carbono e a valência apropriada, tendo em vista o número de substituições mostradas na estrutura. Os grupos hidrocarbila contêm pelo menos carbono e hidrogênio, e, opcionalmente, podem conter 1 ou mais (por exemplo, 1 a 8) heteroátomos selecionados a partir de N, O, S, Si, P, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes. Os grupos hidrocarbila podem ser não substituídos ou substituídos com um ou mais grupos substituintes até a valência permitida pelo grupo hidrocarbila independentemente selecionado a partir de um alquila C_{1-30}, alquenila C_{2-30}, alquinila C_{2-30}, arila C_{6-30}, arilalquila C_{7-30}, alcóxi C_{1-12}, heteroalquila C_{1-30}, heteroarilalquila C_{3-30}, cicloalquila C_{3-30}, cicloalquenila C_{3-15}, cicloalquinila C_{6-30}, heterocicloalquila C_{2-30}, halogênio (F, Cl, Br ou I), hidróxi, nitro, ciano, amino, azido, amidino, hidrazino, hidrazono, carbonila, carbamila, tiol, éster carbóxi (alquila C_{1-6}), ácido carboxílico, sal de ácido carboxílico, ácido sulfônico ou um sal do mesmo, e ácido fosfórico ou um sal do mesmo.

"Alquila" se refere a um grupo hidrocarbila de cadeia reta ou ramificada saturado alifático tendo o número especificado de átomos de carbono e a valência apropriada, tendo em vista a estrutura. "Alquenila" se refere a um grupo hidrocarbila de cadeia reta ou ramificada que compreende pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono e a valência apropriada, tendo em vista a estrutura. "Cicloalquila" se refere a um grupo tendo o número indicado de átomos de carbono no anel da valência ditada pela estrutura, e que compreende um ou mais anéis saturados e/ou parcialmente saturados, em que todos os membros do anel são carbono, tais como ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclo-hexila e ciclo-heptila. "Cicloalquenila" se refere a um grupo cicloalquila que é pelo menos parcialmente insaturado. "Arila" se refere a uma porção cíclica tendo a valência apropriada, tendo em vista a estrutura, em que todos os membros do anel são carbono e pelo menos um anel é aromático, a porção tendo o número especificado de átomos de carbono. Mais do que um anel pode estar presente, e quaisquer anéis adicionais podem ser independentemente aromáticos, saturados ou parcialmente insaturados, e podem ser fundidos, pendentes, espirocíclicos ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes.

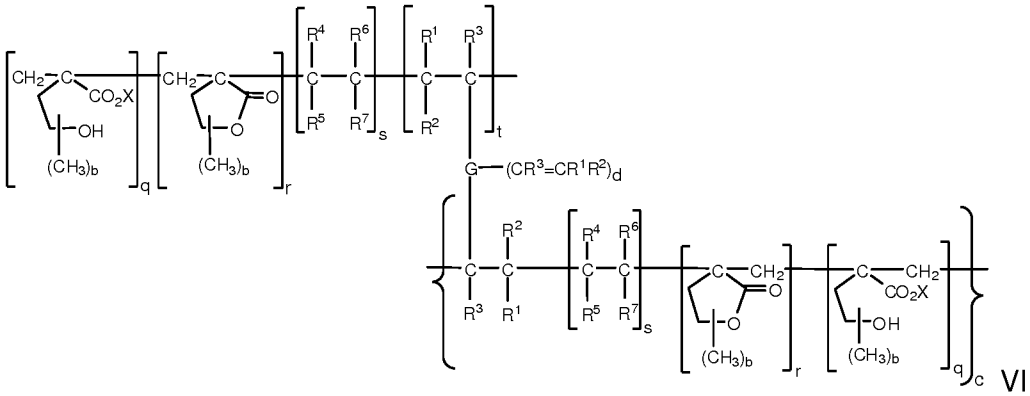
"Alcóxi" se refere a uma porção alquila que é ligada por intermédio de um oxigênio (isto é, -O-alquila). Exemplos não limitantes de grupos alcóxi C1-C30 incluem grupos metóxi, grupos etóxi, grupos propóxi, grupos isobutilóxi, grupos sec-butilóxi, grupos pentilóxi, grupos iso-amilóxi e grupos hexilóxi. "Hetero" significa um grupo ou composto incluindo pelo menos um heteroátomo (por exemplo, 1 a 4 heteroátomos), independentemente, N, O, S, Si ou P. (Met)acrila é inclusivo dos grupos acrila e metacrila.

Embora esta divulgação descreva modalidades representativas, será entendido por aqueles habilitados na técnica que várias mudanças podem ser feitas e equivalentes podem ser substituídos por elementos dos mesmos sem divergir do escopo das modalidades divul-

gadas. Além disso, diversas modificações podem ser feitas para adaptar uma situação ou material particular aos ensinamentos desta divulgação sem divergir do escopo da mesma. Portanto, esta divulgação não deve ser limitada às modalidades particulares divulgadas como o melhor modo considerado para realizar esta divulgação.

REIVINDICAÇÕES

1. Polímero iônico, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as unidades da fórmula VI



VI

em que

cada b = 0 ou 1;

cada X é independentemente um hidrogênio, um íon metálico de carga z em um equivalente molar de 1/z, uma base nitrogenada protonada, ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído;

a razão molar de q : r : s : t = (99,99 - 0,1) : (0 - 99,9) : (0 - 98) : (0 - 30),onde s+t é pelo menos 1;

R^1, R^2, e R^3 são, independentemente, um hidrogênio ou alquila C_{1-4};

R^4, R^5, R^6 e R^7 são, independentemente, um hidrogênio, alquila C_{1-4} ou F, em que F é um grupo funcional que comunica uma propriedade ao polímero VI, pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6 e R^7 são F e F é o mesmo ou diferente em cada exemplo;

G é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C_{1-30}; e

para cada exemplo de t, quando t não é zero, c = 0 - 5 e d = 0 - 5, contanto que c + d = 1 - 5, e em que q, r e s presentes em c sejam independentes de qualquer outro valor de q, r e s.

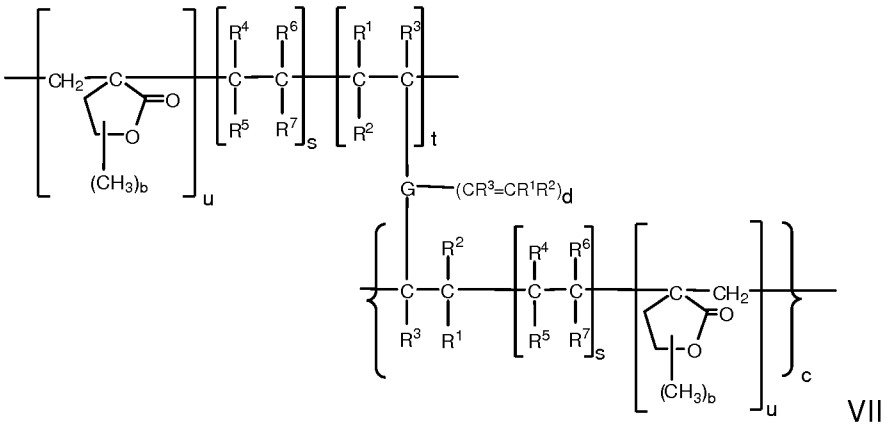
2. Polímero iônico, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que G é uma ligação única ou um alquila C_{1-12} substituído com 0 a 6 grupos oxicarbonila, 0 a 6 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, alquenila C_{2-12} substituído com 0 a 6 grupos oxicarbonila, 0 a 6 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, alquinila C_{2-12} substituído com 0 a 6 grupos oxicarbonila, 0 a 6 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, cicloalquila C_{3-8} substituído com 0 a 4 grupos oxicarbonila, 0 a 4 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, heterocicloalquila C_{3-8} substituído com 0 a 4 grupos oxicarbonila, 0 a 4 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, arila C_{6-12} substituído com 0 a 6 grupos oxicarbonila, 0

a 6 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, heteroarila C_{4-12} substituído com 0 a 4 grupos oxicarbonila, 0 a 4 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes, grupos C_{2-24} (alquilóxi $C_{1-4})_e$(alquila C_{1-4})) em que e = 1 - 16 substituído com 0 a 6 grupos oxicarbonila, 0 a 6 grupos aminocarbonila, ou uma combinação compreendendo pelo menos um entre os precedentes.

3. Polímero iônico, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que tem uma massa molecular média em peso de 250 a 3.000.000 g/mol.

4. Método para preparar o polímero iônico, conforme definido na reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende

contatar uma base e um polímero da fórmula VII sob condições eficazes para hidrolisar pelo menos parcialmente as lactonas,



VII

em que

cada b = 0 ou 1;

a razão molar de u : s : t = (99,99 - 20) : (0 - 98) : (0 - 30), em que s + t = pelo menos 1 e em que u e s presentes em c sejam independentes de qualquer outro valor de u e s;

R^1, R^2 e R^3 são, independentemente, um hidrogênio ou alquila C_{1-4};

G é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C_{1-30};

R^4, R^5, R^6 e R^7 são, independentemente, um hidrogênio, alquila C_{1-4} ou F, em que F é um grupo funcional que comunica uma propriedade ao polímero VI, pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6 e R^7 são F e F é o mesmo ou diferente em cada exemplo; e

para cada exemplo de t, quando t não é zero, c = 0 - 5 e d = 0 - 5, contanto que c + d = 1 - 5; e

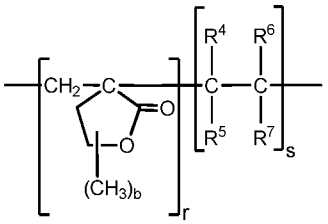
opcionalmente, contatar o polímero iônico com um agente reticulante sob condições eficazes para reticular o polímero iônico.

5. Polímero iônico, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que

a razão molar de q : r : s = (99,99 - 0,1) : (0 - 99,89) : (0,01 - 98); e t=0.

6. Método para preparar o polímero, conforme definido na reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende

contatar uma base e um polímero da fórmula VIIa sob condições eficazes para hidrolisar pelo menos parcialmente a lactona,



VIIa

em que

cada b = 0 ou 1;

a razão molar de r : s = (0,1 - 99,9) : (0,1 - 99,9); e

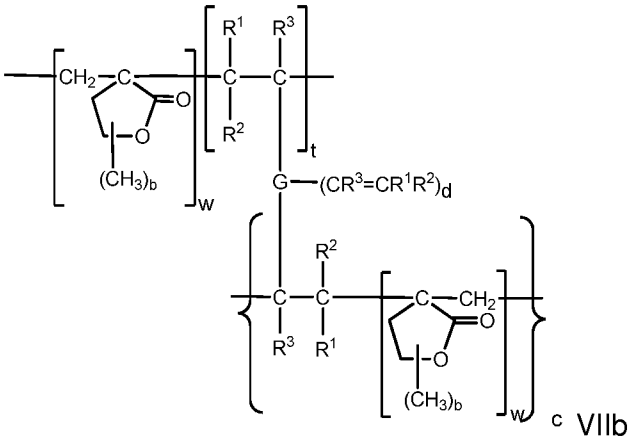
R^4, R^5, R^6 e R^7 são, independentemente, um hidrogênio, alquila C_{1-4} ou F, em que pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6 e R^7 são F, F é um grupo funcional que comunica uma propriedade ao polímero VI, e F é o mesmo ou diferente em cada exemplo; e

opcionalmente, contatar o polímero iônico com um agente reticulante sob condições eficazes para reticular o polímero iônico.

7. Polímero iônico, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a razão molar de q : r : t = (99,99 - 0,1) : (0 - 99,89) : (0,01 - 30) e s=0.

8. Método para preparar o polímero, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende

contatar uma base e um polímero da fórmula VIIb



VIIb

em que

cada b = 0 ou 1;

a razão molar de w : t = (99,99 - 70) : (0,01 - 30);

R^1, R^2 e R^3 são, independentemente, um hidrogênio ou alquila C_{1-4};

G é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C_{1-30}; e

para cada exemplo de t, quando t não é zero, c = 0 - 5 e d = 0 - 5, contanto que c + d = 1 - 5, e em que q, r e s presentes em c sejam independentes de qualquer outro valor de q, r e s; e

opcionalmente, contatar o polímero iônico com um agente reticulante sob condições eficazes para reticular o polímero iônico.

9. Composição aglutinante-dessecante, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende

pelo menos um polímero iônico, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1, 5 ou 7, ou qualquer dos mesmos; e, opcionalmente,

um dessecante.

10. Composição de aglutinante-absorvente, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende

o polímero iônico, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1, 5 ou 7, ou qualquer combinação dos mesmos.

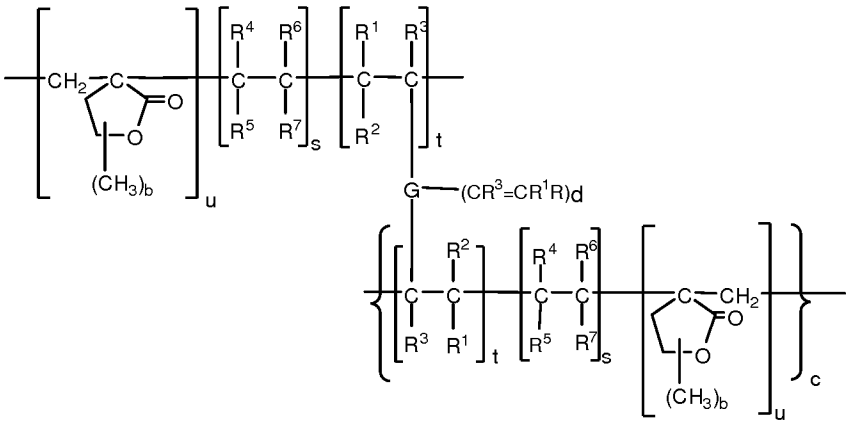
11. Composição de aglutinante-absorvente, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADA** pelo fato de que ainda compreende um absorvente.

12. Artigo absorvente de fluido biológico, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende a composição de aglutinante-absorvente, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 10 ou 11.

13. Método para agregar um material presente em uma fase líquida, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende contatar o material na fase líquida com uma quantidade eficaz do polímero iônico, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1, 5 ou 7, durante um tempo suficiente para agregar um ou mais materiais.

14. Método, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material na fase líquida está na forma de uma solução, suspensão, coloide, dispersão ou emulsão.

15. Método, **CARACTERIZADO** pelo fato de que é para preparar um polímero da fórmula VII



VII

em que

cada b = 0 ou 1;

a razão molar de u : s : t = (99,99 - 2) : (0 - 98) : (0 - 30), contanto que s + t é pelo menos um, e em que u e s presentes em c sejam independentes de qualquer outro valor de u e s;

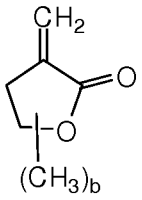
R^1, R^2 e R^3 são, independentemente, um hidrogênio ou alquila C_{1-4};

G é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C_{1-30};

R^4, R^5, R^6 e R^7 são, independentemente, um hidrogênio, alquila C_{1-4} ou F, em que F é um grupo funcional que comunica uma propriedade ao polímero VI, pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6 e R^7 são F e F é o mesmo ou diferente em cada exemplo; e

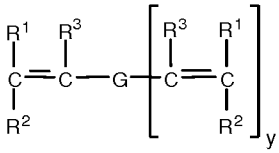
para cada exemplo de t quanto t é diferente de zero,, c = 0 - 5 e d = 0 - 5, contanto que c + d = 1 - 5,

o método compreendendo polimerizar uma lactona etilenicamente insaturada III

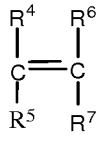


III

em que cada b = 0 ou 1, com um monômero de reticulação da fórmula VIII, ou um comonômero da fórmula IX, ou uma combinação compreendendo um ou dois entre o monômero de reticulação da fórmula VIII e o comonômero da fórmula IX



VIII



XI

em que

R^1, R^2 e R^3 são, independentemente, hidrogênio ou alquila C_{1-4};

G é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C_{1-30};

y = 1 - 5; e

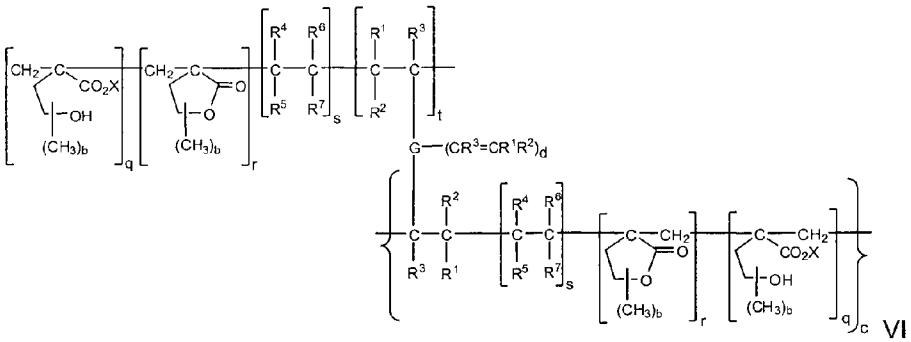
R^4, R^5, R^6 e R^7 são, independentemente, um hidrogênio, alquila C_{1-4} ou F, em que F é um grupo funcional que comunica uma propriedade ao polímero VI, pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6 e R^7 são F e F é o mesmo ou diferente em cada exemplo e

em que o monômero de reticulação VIII é um N,N'-(alquila C_{1-12})bis(met)acrilamida, um éster di-, tri-, tetra-, penta- ou hexa(met)acrílico de um poliol C_{1-12}, um éster di-, tri-, tetra-, penta- ou hexa(met)acrílico de um alquileno-óxido poliol C_{1-24}, um poliéster mono-, di-, tri-, tetra- ou superior de um ácido carboxílico mono- di-, tri-, tetra- ou superior tendo 2 a 6 insaturações terminais, um di-, tri-, tetra-, penta- ou hexa(met)alil(alcano C_{1-12}), e compostos de di-, tri- e tetravinila arila C_{6-12} substituído.

RESUMO

"POLÍMEROS IÔNICOS, MÉTODO DE FABRICAÇÃO, E USOS DOS MESMOS"

Um polímero iônico da fórmula VI



VI

em que cada b = 0 ou 1; X é hidrogênio, 1/z de um íon metálico de carga z, uma base nitrogenada protonada, ou um composto de amônio orgânico tetrassubstituído; a razão molar de q : r : s : t = (100 - 0,1) : (0 - 99,9) : (0 - 50) : (0 - 30); R^1, R^2 e R^3 são hidrogênio ou alquila C_{1-4}; R^4, R^5, R^6 e R^7 são hidrogênio, alquila C_{1-4} ou F, em que F é um grupo funcional que comunica uma propriedade ao polímero VI, pelo menos um e não mais do que dois entre R^4, R^5, R^6 e R^7 são F e F é o mesmo ou diferente; G é uma ligação única ou um grupo hidrocarbila C_{1-30}; e para cada exemplo de t, quando t não é zero, c = 0 - 5 e d = 0 - 5, contanto que c + d = 1 - 5, e em que q, r e s presentes em c sejam independentes de qualquer outro valor de q, r e s.