



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

(11) PI 0804952-1 B1

(22) Data do Depósito: 27/11/2008

(45) Data de Concessão: 07/08/2018



(54) Título: PROCESSO PARA MODIFICAR UM (CO)POLÍMERO (A) CONTENDO GRUPOS DE ÁCIDO

(51) Int.Cl.: C08F 8/14; C08F 8/30

(30) Prioridade Unionista: 28/11/2007 US 61/004536

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

(72) Inventor(es): BARRY WEINSTEIN; WILLIAM C. FINCH; KENNETH BRUCE LAUGHLIN

(85) Data do Início da Fase Nacional: 27/11/2008

“PROCESSO PARA MODIFICAR UM (CO)POLÍMERO (A) CONTENDO GRUPOS DE ÁCIDO”

Esta invenção diz respeito a um método de produzir polímeros que sejam úteis como reforçadores em composições detergentes tais como formulações líquidas de limpeza, tratamento de água industrial, dispersantes de pigmento em composições de revestimento, tintas, e dispersões minerais aquosas, agentes de curtimento para couro, como espessadores associativos e modificadores da reologia para composições de revestimento e, entre outras coisas, como plastificantes para gesso úmido e/ou materiais de cimentação.

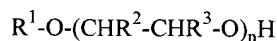
As Patentes U.S. n^{os} 6.846.882 e 6.387.176 apresentam processos para produzir superplastificantes em que um polioliol ou amina de extremidade capeada são reagidos com um polímero policarbóxi preparado com agentes de transferência de cadeia à base de enxofre. O problema com tais polímeros policarbóxi é que eles emitem odores intensos durante e após a fabricação. Particularmente, em reações posteriores de esterificação e/ou de amidação em que eles sejam usados. Os resíduos de enxofre são também corrosivos para equipamento de fabricação. Assim sendo, uma alternativa de fabricação para o uso de tais polímeros policarbóxi que acelere a esterificação e/ou a amidação e ainda elimine as propriedades odoríferas e corrosivas do enxofre na fabricação de superplastificantes, deve ser desejável.

Esta invenção é um processo para produzir polímeros policarbóxi que possam ser úteis, dentre outras coisas, como superplastificante que compreenda a modificação de um (co)polímero (a) contendo grupos ácidos pela reação de (a) com (b)

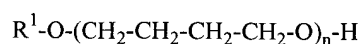
em que (a) é selecionado de um ou mais (co)polímeros contendo pelo menos 5% em peso de um monômero (co)polimerizado monoetilenicamente insaturado contendo grupos ácidos e tendo um peso molecular médio ponderado de 1.000 a 200.000, e

(b) é selecionado de um ou mais compostos de fórmulas I, II,

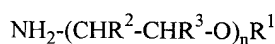
III ou IV



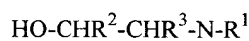
I



II



III



IV

em que R^1 é selecionado de alquila $\text{C}_1\text{-C}_{50}$; R^2 e R^3 são independentemente selecionados de H, metila ou etila; e R^4 é independentemente selecionado de alquila $\text{C}_1\text{-C}_{50}$, hidroxietila, acetoxietila, hidróxi-isopropila ou acetóxi-isopropila; e

n é um número inteiro de 1 a 230;

em que a reação de (a) e (b) é conduzida em até 250°C , e em que (1) o(s) (co)polímero(s) usado(s) como componente(s) (a) é(são) obtido(s) por polimerização de radicais livres de ácidos monoetilenicamente insaturados em solução aquosa na presença ou ausência de outros monômeros monoetilenicamente insaturados e na presença de pelo menos 2% em peso, com base nos monômeros usados na polimerização, de um agente de transferência de cadeia contendo hipofosfito; ou (2) em que a mistura de reação de (a) e (b) ainda compreende um ácido hipofosforoso ou sal(is) do(s) mesmo(s).

Este processo tem cinéticas favoráveis em comparação com os processos à base de enxofre, e pode produzir um produto que seja substancialmente livre dos odores do enxofre.

Preferivelmente, o agente de transferência de cadeia contendo fósforo é o ácido hipofosforoso ou um ou mais de seus sais, tais como o hipofosfito de amônio e de sódio ou uma mistura dos mesmos.

Preferivelmente, o agente de transferência de cadeia contendo fósforo é usado em uma quantidade de 4 a 20% em peso, com base nos monômeros usados na polimerização de (a).

5 Preferivelmente, o (co)polímero (a) é selecionado de um ou mais homopolímeros ou copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacônico, ácido estirenosulfônico, 2-fosfoetilmacrilato, anidrido maleico, ácido vinilsulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanos-sulfônico, ácido meta-alilsulfônico ou sais de metal alcalino ou de amônio de tais monômeros.

10 Preferivelmente a reação de (a) com (b) é conduzida de tal modo que, após (a) e (b) terem sido reagidos, água é acrescentada, e (a) e (b) tenham sido reagidos em proporção tal que, após a reação ter terminado, o produto da reação, após a água ter sido adicionada, tenha uma quantidade mensurável de grupos ácidos não reagidos remanescentes de (a). Os grupos ácidos não reagidos podem ser medidos por FTIR, como descrito abaixo.

15 Preferivelmente o (co)polímero (a) é selecionado de homopolímeros de ácido acrílico, homopolímeros de ácido metacrílico, copolímeros que são produzidos pela polimerização de radicais livres de dois ou mais monômeros de ácido acrílico e ácido metacrílico, ácido metacrílico e ácido vinilsulfônico, ácido acrílico e ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico e ácido maleico, ácido acrílico e um éster de um ácido carboxílico monoetilenicamente insaturado, ácido metacrílico e um éster de um ácido carboxílico monoetilenicamente insaturado e/ou sais de metal alcalino ou de amônio dos copolímeros especificados. O mais preferível, (a) é selecionado
20 de homopolímeros de ácido acrílico ou ácido metacrílico ou copolímeros de ácido metacrílico e ácido acrílico ou ácido acrílico e ácidos maleicos ou sais parciais destes.

25 De preferência o peso molecular médio ponderado do (co)polímero (a) é de 2.000 a 20.000.

Preferivelmente, (b) é selecionado de metilpolietileno glicóis ou de metilpolialquileno glicóis compreendendo óxido de etileno e óxido de propileno, em cada caso tendo os pesos moleculares médios numéricos de 200 a 10.000, ou N,N-dialquil alcanolamina.

5 Esta invenção também compreende realizar o processo de reação de (a) e de (b) seguido pela incorporação de polímeros modificados obtidos do referido processo nas formulações líquidas de limpeza, no tratamento de água industrial, em dispersantes de pigmento em composições de revestimento, em tintas, e em dispersões minerais aquosas, agentes de
10 curtimento para couro, espessadores associativos e modificadores da reologia para composições de revestimento e, notavelmente, em pastas contendo gesso ou massas de cimentação.

Por “(co)polímero” denotamos homopolímero ou copolímero que seja feito pela polimerização de radicais livres de dois ou mais
15 monômeros.

O polímero de adição (a) é formado na presença de agentes de transferência de cadeia contendo fósforo, tais como, por exemplo, o ácido hipofosforoso e seus sais (por exemplo, hipofosfito de sódio ou de amônio), como é apresentado, por exemplo, nas Patentes U.S. n^{as} 5.077.361, 5.294.686
20 e 5.294.687, as quais são por este intermédio aqui incorporadas como referência. A finalidade de se empregar ácido hipofosforoso na polimerização é dupla. Primeiro é prover funcionalidade de fosfinato e de fosfonato na molécula polimérica, que pode mais tarde servir para acelerar a esterificação e/ou a amidação com compostos de Fórmulas I, II, III ou IV. A segunda
25 contribuição surge de sua atividade de transferência de cadeia e é um meio para controlar o peso molecular.

Exemplos de compostos para (b) são os alquilpolialquileno glicóis que incluem, porém sem limitar, o metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 350, o metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de

500; o metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 750; o metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 1000; o metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 1500; o metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 2000; o metilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 5000; o butilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 10.000; e o isodecilpolietileno glicol tendo um peso molecular de 1000.

Os alquilpolialquilenos glicóis podem também compreender o óxido de propileno ou o óxido de butileno, ou sozinhos ou em combinação com o óxido de etileno. A combinação pode ser na forma de bloco ou aleatória.

Exemplos de tais polímeros de bloco (b) que podem ser obtidos pela adição inicial de óxido de etileno em um mol de metanol e subsequente adição de óxido de propileno no aduto de óxido de etileno, são: o metilpolialquilenos glicol de 5 moles de óxido de etileno e 1 mol de óxido de propileno; metilpolialquilenos glicol de 5 moles de óxido de etileno e 3 moles de óxido de propileno; metilpolialquilenos glicol de 5 moles de óxido de etileno e 10 moles de óxido de propileno; metilpolialquilenos glicol de 10 moles de óxido de etileno e 1 mol de óxido de propileno; metilpolialquilenos glicol de 10 moles de óxido de etileno e 3 moles de óxido de propileno; metilpolialquilenos glicol de 10 moles de óxido de etileno e 10 moles de óxido de propileno; metilpolialquilenos glicol de 20 moles de óxido de etileno e 1 mol de óxido de propileno; metilpolialquilenos glicol de 20 moles de óxido de etileno e 3 moles de óxido de propileno; metilpolialquilenos glicol de 20 moles de óxido de etileno e 10 moles de óxido de propileno; metilpolialquilenos glicol de 25 moles de óxido de etileno e 1 mol de óxido de propileno; alcoxilato de álcool butílico de 25 moles de óxido de etileno e 3 moles de óxido de propileno; alcoxilato de álcool laurílico de 25 moles de óxido de etileno e 10 moles de óxido de propileno.

É também possível usar politetraidrofurano que carregue, por

exemplo, grupo alquila C₁-C₄ como grupo de extremidade em uma extremidade, e tenha uma massa molar de 200 a 5000.

Os alquilpolialquilenos glicóis acima mencionados podem ser aminados, por exemplo, pela reação com amônia em temperaturas elevadas e sob pressão superatmosférica na presença de um catalisador, para transformar os grupos terminais OH em grupos terminais amino. Isto forma, por exemplo, de 80 a 100% de grupos amino primários, de 0 a 20% em peso de grupos amino secundários e de 0 a 10% em peso de grupos amino terciários.

As alquilpolialquilenos glicol amina para uso como componente (b), as quais são adequadas para a reação com os polímeros (a), também podem ser preparadas pela adição dos alquilpolialquilenos glicóis sobre a ligação dupla de acrilonitrila, e subsequente hidrogenação do grupo de nitrila em um grupo amino.

Os compostos do grupo (b) incluem por exemplo metilpolietileno glicol amina de óxido de etileno 3, metilpolietileno glicol amina de óxido de etileno 7, metilpolietileno glicol amina de óxido de etileno 10, metilpolietileno glicol amina de óxido de etileno 20, metilpolietileno glicol amina de óxido de etileno 30, metilpolietileno glicol amina de óxido de etileno 50, metilpolietileno glicol amina de óxido de etileno 5 e óxido de propileno 1, metilpolietileno glicol amina de óxido de etileno 10 e óxido de propileno 1, metilpolietileno glicol amina de óxido de etileno 10 e óxido de propileno 3, metilpolietileno glicol amina de óxido de etileno 10 e óxido de propileno 10, metilpolietileno glicol amina de óxido de etileno 20 e óxido de propileno 1, metilpolietileno glicol amina de óxido de etileno 20 e óxido de propileno 3, metilpolietileno glicol amina de óxido de etileno 20 e óxido de propileno, metilpolietileno glicol amina de óxido de etileno 30 e óxido de propileno 5, metilpolietileno glicol amina de óxido de etileno 40 e óxido de propileno 10, e metilpolietileno glicol amina de óxido de etileno 50 e óxido de propileno 1.

Os polietileno glicóis de extremidade mono-capeada das fórmulas I e II, e as alquilpolialquileno glicol aminas podem ser usadas juntamente com amônia ou aminas na preparação dos polímeros modificados contendo grupos de ácidos. Aminas adequadas são, por exemplo, as alquilaminas tendo massas molares de até 2000 ou dialquilaminas C_{30} tendo massas molares de até 5000. Exemplos específicos de tais aminas são a etilamina, a butilamina, hexilamina, octilamina, estearilamina, amina graxa de sebo e palmitilamina. É também possível usar aminas de cadeia longa, tais como as poliisobutenoaminas tendo massas molares de, por exemplo, 500, 1000 ou 2000. As aminas graxas podem também ser insaturadas, por exemplo a oleilamina. Exemplos de outras aminas são a 2-metoxietilamina, a 2-metoxipropilamina, a 3-metoxipropilamina, a 2-etoxipropilamina, a 3-etoxipropilamina, a 2-(2-metoxietóxi)propilamina, a 3-(2-metoxietóxi)propilamina. Outras aminas possível são as alquilaminas alcoiladas ou as dialquilaminas alcoiladas, por exemplo os produtos da reação de 1 mol de oleilamina com 20 moles de óxido de etileno, ou os produtos da reação de 1 mol de estearilamina com 1 mol de óxido de etileno e 2 moles de óxido de propileno, ou os produtos de reação de 1 mol de amina graxa de sebo com 1 mol de óxido de butileno e 5 moles de óxido de etileno. Os amino alcoóis em combinação, por exemplo, com polialquileno glicóis que tenham extremidade capeada em uma extremidade, são também adequado para a modificação. Exemplos de tais amino alcoóis são a etanolamina, a dietanolamina, a N,N-dietiletanolamina e a N,N-dimetiletanolamina.

Fora a amônia e as aminas, é também possível usar alcoóis em mistura com os polialquileno glicóis que tenham extremidade capeada em uma extremidade, ou com alquilpolialquileno glicol aminas, para modificar os polímeros do componente (a).

Alcoóis adequados são por exemplo os alcoóis C_1 - C_{50} . Exemplos são o metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, butanol, hexanol,

ciclo-hexanol, dodecanol, tridecanol, o álcool 2-etilexílico, o hexadecanol, octadecanol, o álcool palmitílico, o álcool estearílico, o álcool beenílico e o álcool graxo de sebo. É também possível usar alcoóis insaturados tais como o álcool oleílico. Os alcoóis naturais ou os alcoóis preparados pelo processo Ziegler ou os alcoóis oxo podem ser usados. Os alcoóis podem ser lineares ou ramificados.

No lugar dos alcoóis, os ácidos hidroxicarboxílicos podem também ser usados nas misturas acima descritas. Exemplos são os alcoóis glicólicos, o ácido láctico, o ácido cítrico, o ácido isocítrico, o ácido tartárico e o ácido málico.

Um outro grupo de compostos que podem ser usados juntos com os polialquilenos glicóis que tenham extremidade capeada em uma extremidade e/ou os alquilpolialquilenos glicóis aminas para modificar os polímeros do componente (a), são os aminoácidos. Exemplos de tais compostos são a glicina, alanina, ácido aspártico, ácido glutâmico, glutamina, lisina, arginina, ácido 4-aminobutírico, ácido 6-aminocapróico, ácido 11-aminoundecanóico e lactamas tais como a caprolactama. A taurina é também adequada.

Exemplos de reações de polímeros (a) com compostos do grupo (b), isto é, os polialquilenos glicóis que tenham extremidade capeada em uma extremidade, as alquilpolialquilenos glicóis aminas, ou misturas destes, ou misturas de pelo menos um dos dois compostos especificados com até 20% em peso, com base nas misturas, de amônia, aminas, alcoóis, ácidos hidroxicarboxílicos ou ácidos aminocarboxílicos, são: 15% em peso de ácido poliacrílico, 80% em peso de metilpolietileno glicol e 5% em peso de metilpolietileno glicol amina, 30% em peso de ácido poliacrílico, 65% em peso de metilpolietileno glicol e 5% em peso de metilpolietileno glicol amina, 40% em peso de ácido poliacrílico, 55% em peso de metilpolietileno glicol e 5% em peso de metilpolietileno glicol amina, 10% em peso de ácido

poliacrílico, 70% em peso de metilpolietileno glicol e 20% em peso de metilpolietileno glicol amina, 15% em peso de ácido polimetacrílico, 80% em peso de metilpolietileno glicol e 5% em peso de metilpolietileno glicol amina
15% em peso de copolímero de ácido acrílico e ácido metacrílico, 80% em
5 peso de metilpolietileno glicol e 5% em peso de metilpolietileno glicol amina,
15% em peso de copolímero de ácido acrílico e ácido maleico, 80% em peso
de metilpolietileno glicol e 5% em peso de metilpolietileno glicol amina, 10%
em peso de ácido poliacrílico e 90% em peso de metilpolietileno glicol, 15%
em peso de copolímero de ácido metacrílico e ácido maleico, 80% em peso de
10 metilpolietileno glicol e 5% em peso de metilpolietileno glicol amina, 20%
em peso de ácido poliacrílico e 80% em peso de metilpolietileno glicol, 30%
em peso de ácido poliacrílico e 70% em peso de metilpolietileno glicol, 40%
em peso de ácido poliacrílico e 60% em peso de metilpolietileno glicol.

É também possível usar dois ou mais alquilpolialquilenos
15 glicóis do grupo (b) para a reação com um ou mais dos ácidos
policarboxílicos do grupo (a), por exemplo: 10% em peso de ácido
poliacrílico, 45% em peso de metilpolietileno glicol tendo uma massa molar
de 500 e 45% em peso de metilpolietileno glicol tendo uma massa molar de
2000, 20% em peso de ácido polimetacrílico, 30% em peso de
20 metilpolietileno glicol tendo uma massa molar de 500 e 50% em peso de
metilpolietileno glicol tendo uma massa molar de 1.000, 30% em peso de
ácido poliacrílico, 20% em peso de metilpolietileno glicol tendo uma massa
molar de 300 e 50% em peso de metilpolietileno glicol tendo uma massa
molar de 4000, 40% em peso de ácido poliacrílico, 10% em peso de
25 metilpolietileno glicol tendo uma massa molar de 500 e 50% em peso de
metilpolietileno glicol tendo uma massa molar de 2000, 20% em peso de
ácido polimetacrílico, 30% em peso de metilpolietileno glicol tendo uma
massa molar de 1000 e 50% em peso de metilpolietileno glicol tendo uma
massa molar de 5000, 20% em peso de copolímero de ácido acrílico e ácido

metacrílico em uma relação em peso de 1:1, 30% em peso de metilpolietileno glicol tendo uma massa molar de 500 e 50% em peso de metilpolietileno glicol tendo uma massa molar de 1000, 20% em peso de copolímero de ácido acrílico e ácido metacrílico em uma relação em peso de 1:9, 60% em peso de metilpolietileno glicol tendo uma massa molar de 500 e 20% em peso de metilpolietileno glicol tendo uma massa molar de 1000, 20% em peso de copolímero de ácido acrílico e ácido maleico em uma relação em peso de 3:7, 50% em peso de metilpolietileno glicol tendo uma massa molar de 500 e 30% em peso de metilpolietileno glicol tendo uma massa molar de 2000, 10% em peso de ácido poliacrílico, 10% em peso de copolímero de ácido acrílico e ácido metacrílico em uma relação em peso de 3:7, 50% em peso de metilpolietileno glicol tendo uma massa molar de 500 e 30% em peso de metilpolietileno glicol tendo uma massa molar de 2000, 20% em peso de ácido polimetacrílico, 10% em peso de copolímero de ácido acrílico e ácido metacrílico em uma relação em peso de 7:3, 30% em peso de metilpolietileno glicol tendo uma massa molar de 500 e 50% em peso de metilpolietileno glicol tendo uma massa molar de 2000, 10% em peso de ácido poliacrílico e 90% em peso de metilpolietileno glicol amina, 20% em peso de ácido poliacrílico e 80% em peso de metilpolietileno glicol amina, 30% em peso de ácido poliacrílico e 70% em peso de metilpolietileno glicol amina, 40% em peso de ácido poliacrílico e 60% em peso de metilpolietileno glicol amina, 20% em peso de ácido poliacrílico, 74% em peso de metilpolietileno glicol, 5% em peso de metilpolietileno glicol amina e 1% em peso de amônia, 20% em peso de ácido poliacrílico, 75% em peso de metilpolietileno glicol, 5% em peso de 2-metoxietilamina, 20% em peso de ácido poliacrílico, 75% em peso de metilpolietileno glicol, 5% em peso de 2-metoxipropilamina, 15% em peso de ácido poliacrílico, 80% em peso de metilpolietileno glicol, 5% em peso de 2-metoxipropilamina, 15% em peso de ácido poliacrílico, 80% em peso de metilpolietileno glicol, 5% em peso de 3-metoxipropilenoamina, 20% em

peso de ácido poliacrílico, 70% em peso de metilpolietileno glicol, 10% em peso de 3-(2-metoxietóxi)-propilamina e 20% em peso de ácido poliacrílico, 70% em peso de metilpolietileno glicol, 10% em peso de 2-(2-metoxietóxi)propilamina, 40% em peso de ácido poliacrílico, 50% em peso de metilpolietileno glicol e 10% em peso de N,N-dimetiletanolamina.

As massas molares dos polímeros (a) e os polialquilenos glicóis que possuem extremidade capeada em uma extremidade ou as alquilpolialquilenos glicóis aminas (b) mencionadas acima por meio de exemplo, situam-se na faixa acima indicada para os compostos (a) e (b).

A relação em peso em que os compostos dos grupos (a) e (b) são reagidos, pode ser de 99:1 a 1:99. Os compostos (a) e (b) são preferivelmente reagidos em uma relação em peso de 50:50 a 5:95, particularmente preferível de 30:70 a 10:90.

A reação é realizada, por exemplo, pela mistura das soluções aquosas do componente (a), se desejável com um ácido atuando como catalisador e neutralizante de parte ou de todo o polímero policarbóxi do grupo (a) com um composto do componente (b) e removendo-se a água por destilação. A água é usualmente destilada da mistura sob pressão atmosférica, mas pode também ser realizada sob pressão reduzida. É freqüentemente vantajoso passar uma corrente de gás através da mistura de reação durante a destilação de modo a remover a água e outros constituintes voláteis mais rapidamente. Como corrente de gás, é possível usar o ar, nitrogênio ou vapor. Entretanto, é também possível, além disso, que a água seja removida sob pressão reduzida e a corrente de gás seja passada através da mistura de reação. Para destilar a água da mistura de reação, energia tem de ser suprida à mistura. Aparelhos adequados para esta finalidade são os vasos agitados aquecíveis, vasos agitados com trocadores de calor externos, vasos agitados com trocadores de calor internos, evaporadores de película fina, amassadores e extrusoras. A água que se vaporiza é retirada do meio de reação através de

uma linha de vapor e é condensada em um trocador de calor. Ela contém apenas pequenas quantidades de constituintes orgânicos e pode ser preparada através de uma usina de tratamento de água.

5 Subseqüente ou simultaneamente com a remoção da água da
mistura de reação, ocorre uma reação de condensação entre os compostos dos
componentes (a) e (b). A água formada nesta reação de condensação é da
mesma forma removida do meio de reação. A modificação do composto do
componente (a) é realizada, por exemplo, em 100 a 250°C. Esta temperatura
depende do aparelho de reação e do tempo de permanência. Se, por exemplo,
10 a reação for realizada em uma extrusora continuamente operada ou em um
evaporador de película fina em que o tempo de permanência seja apenas de
uns poucos segundos ou minutos, é vantajoso empregar temperaturas na faixa
de 150 a 250°C. Na operação em bateladas nos vasos agitados ou nos
amassadores, o tempo de permanência requerido é, por exemplo, de 1 a 15
15 horas, e a condensação é usualmente realizada na faixa de temperaturas de
100 a 200°C.

Em uma variante do processo, os polímeros (a) contendo
grupos de ácidos podem ser desidratados primeiro e o pó ou material
granulado resultante pode ser condensado com pelo menos um composto do
20 componente (b).

Após a condensação, a mistura de reação é esfriada e, se
apropriado, dissolvida em água. Soluções aquosas da mistura de reação
podem ser preparadas, por exemplo, pela adição de água à mistura de reação
ainda em 50 a 150°C enquanto em agitação, ou por agitação da mistura de
25 reação líquida em 50 a 150°C em água. É comum empregar uma tal
quantidade de água de modo que uma solução aquosa, em uma intensidade de
20 a 95% em peso, preferivelmente intensidade de 30 a 50% em peso, do
produto de modificação, seja obtida. Simultânea ou subseqüentemente à
dissolução do produto de condensação, a neutralização dos grupos ácidos

remanescentes pode ser realizada, se desejável. Como agentes de neutralização, é feito uso de óxidos ou hidróxidos de metais alcalinos ou de metais alcalino-terrosos na forma sólida ou na forma de soluções aquosas de 10 a 50% de intensidade, ou pastas em água. Exemplos de bases adequadas são o hidróxido de lítio, o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio, o óxido de cálcio, o hidróxido de cálcio, o óxido de magnésio, o hidróxido de magnésio, o óxido de alumínio e o hidróxido de alumínio. Dependendo do grau de neutralização, as soluções aquosas dos ácidos policarboxílicos modificados podem ter valores de pH na faixa de 1 a 7.

A mistura de reação pode também permanecer não diluída após a condensação. No resfriamento abaixo dos 60°C, ela se cristaliza em uma massa cerosa que pode facilmente ser fundida novamente. Isto resulta em possibilidades variáveis para o transporte. Por exemplo, a mistura de reação pode ser acondicionada em tambores dos quais o produto de condensação possa ser fundido novamente. Ela pode também ser transportada e armazenada no estado fundido em acima de 60°C, preferivelmente de 80 a 120°C. Navios tanques aquecíveis e termicamente isolados são adequados para isto. O fundido pode ser armazenado em recipientes de armazenagem aquecidos na temperatura de 80 a 120°C. Entretanto, é também possível preparar uma solução aquosa de 60 a 90% de intensidade, e manipulá-la. As viscosidades de tais soluções são, por exemplo, de 1.000 a 100.000 mPas. A adição de 1 a 40% em peso de água à massa fundida pode reduzir a temperatura de amolecimento. Assim, um produto de condensação sem fusões em água, por exemplo, em 50°C, com 5% de água em 45°C e com 10% de água em apenas 30°C. A adição de 20 a 40% em peso de água possibilita que as soluções sejam facilmente manipuladas em 20 a 40°C. Esta ação plastificante da água pode ser vantajosa para a manipulação do fundido, tendo em vista que ela pode reduzir a temperatura de armazenagem, e a viscosidade da fusão é também reduzida.

A massa fundida livre de água pode também ser misturada com pós inertes de modo a que se obtenha material granular de fluência livre. Pós inertes que podem ser usados são, por exemplo, o kieselguhr, o gel de sílica, o ácido silícico amorfo e/ou o dióxido de silício amorfo.

5 As soluções poliméricas aquosas dos polímeros modificados contendo grupos de ácidos que podem ser obtidos desta maneira são usadas, por exemplo, como dispersantes para cimento.

10 Preferivelmente, a reação de (a) e (b) é conduzida na presença de um ácido forte, preferivelmente um ácido mineral (por exemplo, o ácido fosfórico, o ácido fosforoso, o ácido nítrico e, o mais preferível, o ácido sulfúrico). Alternativamente, os ácidos orgânicos sulfonados podem ser usados, tais como o ácido p-toluenossulfônico ou um ácido latente tal como o sulfato de amônio, o sulfato di-hidrogenado de amônio, o fosfato di-hidrogenado de amônio, o fosfato hidrogenado de diamônio ou o p-toluenossulfonato de amônio. Preferivelmente a reação de (a) e (b) é
15 conduzida na presença de um desespumante.

Os seguintes exemplos ilustram meios específicos de se praticar esta invenção.

Procedimento Experimental

20 **Materiais:**

Monometiléter de poli(etilenoglicol):

(Mw 350, PEG350Me). Acros Organics

2-dimetilaminoetanol: (DMAE): Aldrich

Ácido Sulfúrico (98%): H₂SO₄. Fisher Scientific

25 **Hipofosfito de Sódio (45%):** NaHP 45%, Rhodia

A amostra 1 foi preparada pela mistura de 16,0 g de SOKALAN PA25 CL, “p-AA I”, disponível da BASF Corporation, e medido como tendo 50,4% de sólidos e pH de 3,6, 5,2 gramas de água, seguidas por 0,4 g de ácido sulfúrico a 98% (Fisher Scientific) e 10,0 g de monometiléter

de polietileno glicol 350 (Acros Organics) e 1,4 g de 2-dimetilaminoetanol (Aldrich). A solução foi bem misturada, depois usada diretamente para outra análise de FT-IR.

A amostra 2 foi preparada da mesma maneira que a amostra 1, exceto que p-AA (I) foi substituído por Acumer[®] 4161, p-AA (II), um ácido fosfinopolarboxílico (PCA) vendido pela Rohm and Haas Company.

A amostra 3 foi preparada de uma forma semelhante à da Amostra 1

Tabela 1: Amostras de esterificação

RMS	Quantidade	RMS	Quantidade	RMS	Quantidade
p-AA (1)	16,0	p-AA (1)	16,0	p-AA (1)	16,0
PEG350Me	10,0	PEG350Me	10,0	PEG350Me	10,0
DMAE	1,4	DMAE	1,4	DMAE	1,4
H2SO4	0,4	H2SO4	0,4	H2SO4	0,4
Água	5,2	Água	5,2	Água	4,4
				NaHP (45%)	2,2

10 Esterificação de copolímero

Copolímero do ácido acrílico e do ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico (AMPS[®], Lubrizol 1404, Lubrizol Corporation), sal sódico (Lubrizol 2405, Lubrizol Corporation) preparados por polimerização de transferência de cadeia de bissulfito e polimerização de transferência de cadeia de hipofosfito de sódio, Acumer[®] 2000 (Rohm and Haas Company) e Belclene[®] 400 (BWA Water Additives), respectivamente foram obtidos, formulados e esterificados de uma maneira semelhante, como descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Esterificação de copolímeros AA-AMPS[®]: com e sem NaHP

RMS	Quantidade	RMS	Quantidade	RMS	Quantidade
Acumer2000(1)	16,0	Belclene 400 (2)	16,0	Acumer2000	16,0
PEG350Me	10,0	PEG350Me	10,0	PEG350Me	10,0
DMAE	1,4	DMAE	1,4	DMAE	1,4
H2SO4	0,6	H2SO4	0,4	H2SO4	0,4
					3,6
Água	4,4	Água	5,2	Água	
				NaHP (45%)	2,2

20 1. Medido como sendo de 45% de sólidos e pH 3,9

2. Medido como sendo de 50% de sólidos e pH 2,7

As taxas de esterificação das amostras 1 a 3 foram examinadas

com o uso por FTIR (Figura 1)

Método experimental de FTIR: Os espectros de FTIR foram medidos por transmissão com o uso do espectrômetro FTIR Thermo Nicolet® 6700 com resolução de 4 cm^{-1} , 16 varreduras, apodização de Happ-Genzel e nenhum enchimento zero. Uma película fina de cada solução (1,2,3) foi colocada sobre uma placa de AgCl e deixada secar até uma película com espessura de aproximadamente $5\text{ }\mu\text{m}$. Os espectros foram medidos após brevemente secar com nitrogênio na temperatura ambiente, e depois colocando-se em um forno em 160°C por 60 minutos.

Interpretação espectral de FTIR: A Figura 1 mostra os espectros das três amostras na região carbonila após a cura em 160°C por 60 minutos. A amostra 1, que não contém NaHP, apresenta picos maiores em 1765 e 1801 cm^{-1} , atribuídos ao anidrido cíclico com um anel de 6 membros, e também um pico maior em 1707 cm^{-1} , atribuído ao ácido carboxílico com um grupo carbonila ligado a hidrogênio. Estes aspectos espectrais indicam, todos, um grau inferior de conversão do ácido em éster. À medida em que a conversão em éster aumenta, a quantidade de ácido carboxílico decresce. A probabilidade de dois grupos de ácido carboxílico adjacentes na cadeia polimérica, portanto, decresce, o que reduz a quantidade de anidrido cíclico formado. Os dados espectrais na Figura 1 indica que, após 1 hora em 160°C , As amostras 2 e 3 têm uma conversão em éster mais elevada em comparação com a Amostra 1.

FTIR é sensível ao grau de esterificação baseado no pico de ácido carboxílico em 1707 cm^{-1} e os picos de anidrido em 1763 e 1801 cm^{-1} . A reação pode ser consistentemente desenvolvida até a extensão desejada de conclusão parcial mediante término do processo de fabricação, quando a intensidade nestas frequências em relação ao pico de carbonila dominante em 1734 cm^{-1} alcance o nível desejado (com base no desempenho das aplicações do produto). Um indicador relativo da quantidade de ácido carboxílico não

reagido é calculado do espectro de absorvância com base na relação das intensidades calculadas:

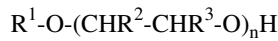
$$\text{Índice} = (\text{Absorvância } 1707 \text{ cm}^{-1})/(\text{Absorvância } 1734 \text{ cm}^{-1}).$$

REIVINDICAÇÕES

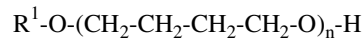
1. Processo para modificar um (co)polímero (a) contendo grupos de ácido, caracterizado pelo fato de que compreende reagir (a) com (b):

5 em que (a) é selecionado de um ou mais (co)polímeros contendo pelo menos 5% em peso de um monômero (co)polimerizado monoetilenicamente insaturado contendo grupos de ácidos e tendo um peso molecular médio ponderado de 1.000 a 200.000, e

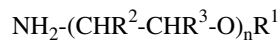
10 (b) é selecionado de um ou mais compostos de fórmulas I, II, III ou IV



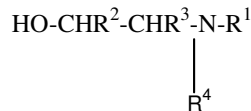
I



II



III



IV

em que R¹ é selecionado de alquila C₁-C₅₀; R² e R³ são independentemente selecionados de H, metila ou etila; e R⁴ é independentemente selecionado de alquila C₁-C₅₀, hidroxietila, acetoxietila, hidróxi-isopropila ou acetóxi-isopropila; e

15 n é um número inteiro de 1 a 230;

em que a reação de (a) e (b) é conduzida em até 250°C, e em que (1) o(s) (co)polímero(s) usado(s) como componente(s) (a) é(são) obtido(s) por polimerização de radicais livres de ácidos monoetilenicamente insaturados em solução aquosa na presença ou ausência de outros monômeros monoetilenicamente insaturados e na presença de pelo menos 2% em peso, com base nos monômeros usados na polimerização, de um agente de

20

transferência de cadeia contendo hipofosfito; ou (2) em que a reação de (a) e (a) é escolhida dentre esterificação e amidação de (a) com (b) e, ainda, em que a mistura de reação de (a) e (b) ainda compreende como um catalisador de esterificação ou amidação um ácido hipofosforoso ou sal(is) do(s) mesmo(s).

5 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente de transferência de cadeia contendo fósforo é o ácido hipofosforoso ou um ou mais de seus sais, ou uma mistura dos mesmos.

 3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente de transferência de cadeia contendo fósforo é usado
10 em uma quantidade de 4 a 20% em peso, com base nos monômeros usados na polimerização de (a).

 4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que (a) é selecionado de um ou mais homopolímeros ou copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido
15 itacônico, ácido estireno sulfônico, 2-fosfoetilmetacrilato, anidrido maleico, ácido vinilsulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico, ácido meta-alilsulfônico ou sais de metal alcalino ou de amônio de tais monômeros.

 5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, após (a) e (b) terem sido reagidos, água é adicionada, e (a) e
20 (b) foram reagidos na proporção tal que, após a reação ter terminado, o produto da reação após a água ter sido adicionada tem uma quantidade mensurável de grupos de ácidos não reagidos remanescentes de (a).

 6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que (a) é selecionado de homopolímeros de ácido acrílico,
25 homopolímeros de ácido metacrílico, copolímeros de ácido acrílico e ácido metacrílico, copolímeros de ácido metacrílico e ácido vinilsulfônico, copolímeros de ácido acrílico e ácido maleico, copolímeros de ácido metacrílico e ácido maleico, copolímeros de ácido acrílico e um éster de um ácido carboxílico monoetilenicamente insaturado, copolímeros de ácido

metacrílico e um éster de um ácido carboxílico monoetilenicamente insaturado e/ou sais de metal alcalino ou de amônio dos copolímeros especificados.

5 7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o peso molecular médio ponderado de (a) é de 2.000 a 20.000.

10 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o (a) usado compreende homopolímeros de ácido acrílico ou ácido metacrílico ou copolímeros de ácido metacrílico e ácido acrílico e de ácido acrílico e ácido maleico, ou sais parciais dos mesmos.

15 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que (b) é selecionado de metilpolietileno glicóis ou metilpolialquileno glicóis compreendendo óxido de etileno e óxido de propileno, em cada caso tendo pesos moleculares médios numéricos de 200 a 10.000, ou N,N-dialquilalcanolamina.

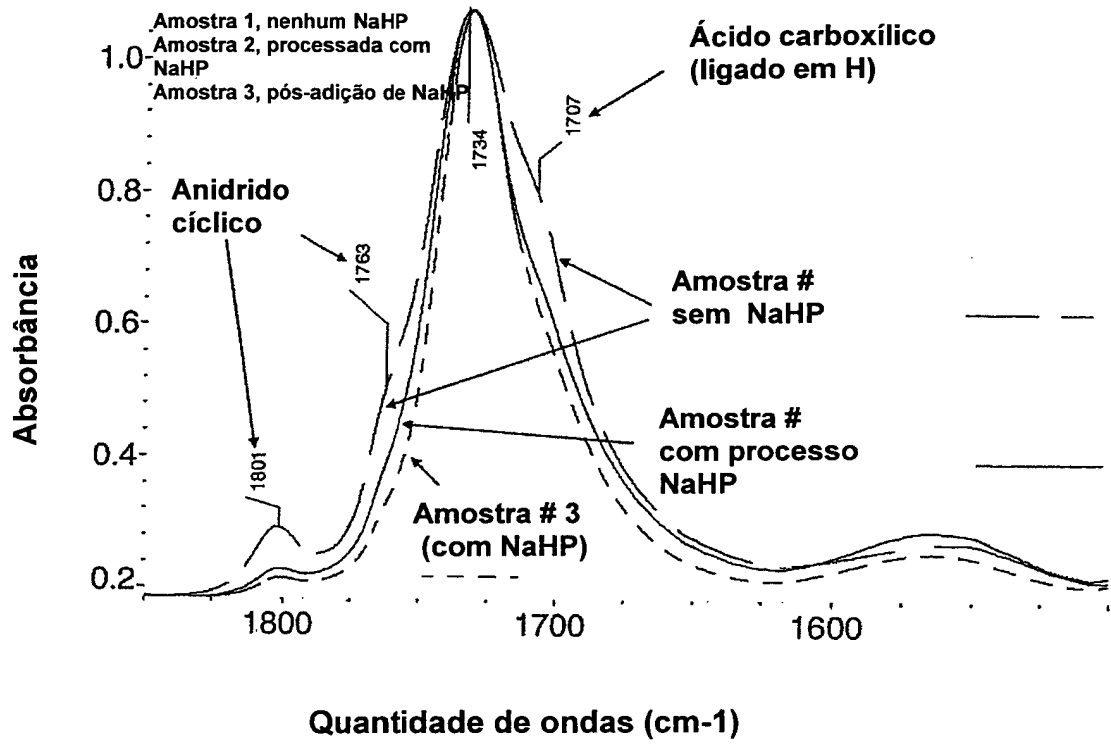


FIGURA 1