



PI05089204
PI05089204

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0508920-4

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0508920-4

(22) Data do Depósito: 09/03/2005

(43) Data da Publicação do Pedido: 29/09/2005

(51) Classificação Internacional: C08F 220/18

(30) Prioridade Unionista: 18/03/2004 US 10/803,306

(54) Título: MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO DE UM POLÍMERO CATIÔNICO ACIONÁVEL POR ÍON

(73) Titular: BOSTIK, INC.. Endereço: 11320 Watertown Plank Road, Wauwatosa, WI 53226-3413, Estados Unidos da América (US).

(72) Inventor: GLENN C. CALHOUN; RODNEY M. WESTON

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 20/10/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 20 de Outubro de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



**“Método de polimerização em solução
de um polímero catiônico acionável por íon”**

Relatório Descritivo

Antecedentes da Invenção

5 A presente invenção é dirigida a polímeros catiônicos solúveis em água ou dispersáveis em água, acionáveis ou sensíveis a íons, e, mais particularmente, a método de produção desses polímeros catiônicos.

 Foi proposto que os polímeros catiônicos acionáveis por íons fossem usados como ligantes para as tramas fibrosas no fabrico de
10 produtos descartáveis tais como fraldas, tecidos úmidos, artigos de vestuário para incontinência e produtos de higiene feminina. Foi descoberto que esses polímeros catiônicos acionáveis por íons têm resistência adequada no uso para ligar em conjunto diferentes camadas fibrosas de produtos descartáveis, mas, dissolver-se-ão ou desintegrar-se-ão pron-
15 tamente em água, proporcionando a possibilidade de descarte do produto por descarga do vaso, se desejado. O polímero tem uma “propriedade de acionamento” significando que o polímero é insolúvel em soluções de sal monovalente e/ou bivalente em concentrações acima de cerca de 0,3% em peso, mas, é solúvel, quando a solução for diluída com água, tal como
20 quando o produto é descartado na água contida num vaso. Isto permite que a trama fibrosa se separe e disperse, possibilitando que o produto seja descartado.

 Os polímeros sensíveis a íons compreendidos de ácido acrílico e alquil ou aril acrilatos são descritos nas Patente US 5.312.883,
25 Patente US 5.317.063 e Patente US 5.384.189. Os polímeros acionáveis por íons descritos nestas patentes são terpolímeros baseados em ácido acrílico, que compreendem ácido acrílico parcialmente neutralizado, acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila. Os terpolímeros revelados são, porém, limitados na sua aplicação como material ligante descarregá-
30 vel para áreas geográficas tendo água mole em lugar de água dura, porque estes terpolímeros fracassam em dispersar-se adequadamente na

água contendo mais do que cerca de 15 partes por milhão de íons de Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} .

Na Patente US 6.423.804, é descrita uma modificação dos terpolímeros de ácido acrílico das Patentes acima referenciadas '883, '063 e '189. Mais especificamente, a Patente '804 revela um terpolímero do ácido acrílico de ânion de sulfonato modificado que tem dispersabilidade melhorada em água relativamente dura, em comparação com os terpolímeros inalterados das Patentes acima referenciadas. O terpolímero modificado de sulfonato da Patente '804 é preparado a partir de quatro monômeros, nomeadamente ácido acrílico, um monômero contendo sulfonato tal como 2-acrilamido-2-metil-1-ácido propanossulfônico (AMPS) ou o sal de sódio do mesmo (NaAMPS), acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila. Estes quatro monômeros são dissolvidos numa mistura de acetona/água. A solução de monômero é desoxigenada e a solução de monômero junto com um iniciador dissolvido em acetona são, então, adicionadas em conjunto e polimerizadas. A destilação remove o excesso de acetona e é, então, adicionada água desionizada para reduzir a viscosidade da solução polimérica.

Embora sejam conhecidas numerosas técnicas de polimerização de solução, subsiste a necessidade de proporcionar um método de preparação de polímeros catiônicos acionáveis por íon, porque os polímeros aniônicos sensíveis a íons baseados em ácido acrílico e os terpolímeros de ácido acrílico modificados por ânion de sulfonato das Patentes acima referenciadas, quando usados como ligantes para produtos de higiene pessoal, tais como tecidos umidificados, têm tipicamente reduzida molhabilidade inicial das lâminas, dureza aumentada das lâminas secas, pegajosidade aumentada das lâminas, reduzida possibilidade de pulverização do ligante e custo de produto relativamente elevado. De preferência, o processo deveria desejavelmente resultar em alto rendimento do polímero, ser relativamente econômico e ser passível de produção em escala para uma base comercial. Além disso, o processo deve proporcionar um polímero catiônico tendo peso molecular relativamente

elevado, porque o peso molecular alto provê a força necessária ao uso como ligante da trama fibrosa. Finalmente, o processo deveria ser ambientalmente amigável, isto é, não deveria, de preferência, usar nenhum poluente do ar prejudicial (HAP) nem nenhum composto orgânico volátil (VOC) que pudesse contribuir para poluição do ar.

Sumário da Invenção

Um método de produção de um polímero catiônico acionável por íon compreende a copolimerização em solução de um ou mais monômeros catiônicos de função vinílica, um ou mais monômeros de vinil insolúveis em água ou hidrofóbicos com cadeias laterais de alquil de até 4 carbonos de comprimento e, opcionalmente, uma quantidade secundária de um ou mais monômeros de vinil com grupos alquil lineares ou ramificados mais longos do que 4 carbonos, alquilhidroxi, polioxilalquileno ou outros grupos funcionais. A polimerização da solução é realizada por polimerização de radical livre numa mistura de acetona e água. Depois da copolimerização estar completa, o solvente de acetona é removido e substituído por água, para dar uma dispersão aquosa do polímero catiônico acionável por íon.

Mais especificamente, as etapas do processo incluem preparar uma solução de solvente misturado de água e acetona e aquecer a solução solvente. De preferência, a solução solvente é aquecida a refluxo. Depois disso, as etapas do processo incluem misturar com a solução solvente um ou mais monômeros catiônicos de função vinílica, um ou mais monômeros de vinil hidrofóbicos tendo cadeias laterais de alquil de 1-4 átomos de carbono, opcionalmente cerca de 0% a 30% molar de um ou mais outros monômeros de vinil com grupos alquil lineares ou ramificados mais longos do que 4 carbonos, alquilhidroxi, polioxilalquileno ou outro grupo funcional e um iniciador de radical livre, para formar uma mistura reacional. A mistura reacional é aquecida durante um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para polimerizar os monômeros e produzir o polímero catiônico acionável por íon. Depois da polimerização, a acetona é removida e é adicionada água para proporcionar uma

dispersão aquosa do polímero catiônico acionável por íon, substancialmente isento de toda a acetona. As etapas de remoção da acetona e adição de água podem ser realizadas em qualquer seqüência, incluindo simultaneamente. O monômero catiônico de função vinílica preferido é um sal de amônio quaternário que contém monômero de vinil tal como cloreto de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio e o monômero de vinil hidrofóbico preferido é acrilato de metila.

O processo inclui, de preferência, reciclar a acetona a ser reusada como o ingrediente de acetona da solução inicial de solvente de acetona e água. Reciclar a acetona tem a vantagem de tornar o presente processo comercialmente econômico e possível. Além disso, a acetona não está listada como um composto orgânico volátil (VOC), nem como um poluente prejudicial do ar (HAP), que também é vantajoso para propósitos de comercialização. Acresce que a acetona materializa vantajosamente um produto final de peso molecular relativamente alto em oposição a outros álcoois inferiores ou cetonas inferiores, tais como, por exemplo, metanol ou etanol que poderiam ser usados como solventes para o monômero de vinil. Finalmente, a acetona é de remoção e recuperação mais fácil a partir da mistura reacional em pureza elevada do que outros solventes, de forma que pode ser reciclada para uso em reações de polimerização subseqüentes.

Descrição Detalhada

da Modalidade Preferida

Os polímeros sintetizados de acordo com a presente invenção são úteis como ligantes e componentes estruturais para não tecidos secos e úmidos para aplicações, tais como revestimentos laterais do corpo, materiais de distribuição fluida, materiais de absorção de fluidos (onda) ou linhagem de cobertura em vários produtos de cuidados pessoal. As formulações de polímeros da presente invenção são particularmente úteis como material ligante para produtos de cuidados pessoais descartáveis em água, particularmente tecidos úmidos para uso pessoal, tais como limpeza ou tratamento da pele, remoção de maquiagem, remoção de

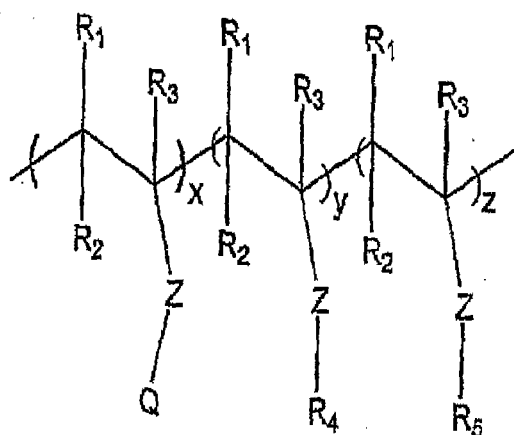
polimento de unhas, cuidados médicos e também tecidos para uso na limpeza de superfícies duras, cuidados de automóveis, incluindo tecidos que compreendem agentes de limpeza, desinfetantes e similares. Os produtos descartáveis em líquidos mantêm a integridade ou a resistência a úmido durante o armazenamento e uso e separam-se ou dispersam-se depois do descarte no banheiro, quando a concentração de sal ou íon cai abaixo de um nível crítico. Os substratos apropriados para tratamento incluem tecidos, tais como tecidos crepe ou não, produtos de conformação, tramas hidro-emaranhadas, colchões de ar, polpas de lanugem, tramas não tecidas e composições dos mesmos.

A presente invenção é dirigida para um método de produção de polímeros catiônicos acionáveis ou sensíveis a íons que são dispersáveis em água ou solúveis em água para uso como ligante para não tecidos referidos acima. O ligante provê resistência no estado seco, mas, de modo mais importante, ajuda a manter um nível desejado de resistência no estado molhado pela possibilidade de acionar íons. Uma concentração controlada de sal na solução umectante insolubiliza o ligante e permite que funcione como adesivo para a trama. Quando o produto, de preferência, um tecido umidificado é descartado no fluxo de descarga, a concentração de sal é diluída, o ligante fica solúvel e a resistência cai abaixo de um nível crítico. Os polímeros acionáveis por íons têm, deste modo, uma "propriedade de acionamento" tal que os polímeros são insolúveis numa composição umectante que compreende um agente de insolubilização de um tipo e concentração particulares, tais como soluções de sal monovalente e/ou divalente em concentrações acima de cerca de 0,3% em peso, mas, são solúveis quando diluídos com água, incluindo água dura com até 200 ppm (partes por milhão) de íons de cálcio e magnésio. Isto permite que a trama se separe em pedaços pequenos e, em última instância, se disperse.

Os polímeros catiônicos acionáveis por íons são o produto de polimerização de um ou mais monômeros catiônicos de função vinílica e um ou mais monômeros de vinil hidrofóbicos com tamanhos de cadeia

lateral de alquil de até 4 carbonos de comprimento. Numa modalidade preferida, os polímeros catiônicos acionáveis por íons são o produto de polimerização de um monômero catiônico de função vinílica e um ou mais monômeros de vinil hidrofóbicos com tamanhos de cadeia lateral de alquil de até 4 carbonos de comprimento incorporados de uma maneira aleatória. Adicionalmente, pode ser empregada uma quantidade secundária, isto é, cerca de 0 a 30% molar de um ou mais outros monômeros de vinil com grupos lineares ou ramificados de alquil de comprimento maior do que 4 carbonos, alquilhidroxi, polioxialquilenos ou outros grupos funcionais. Os polímeros catiônicos acionáveis por íons funcionam como adesivos para tecidos, polpa de ar e outras tramas não tecidas e proporcionam suficiente resistência em uso (tipicamente >118 g/cm) em soluções salinas, especialmente cloreto de sódio. As tramas não tecidas também são dispersáveis em água da torneira (incluindo água dura até 200 ppm como íons metálicos), perdendo tipicamente a maior parte de sua resistência a úmido (<12-30 g/cm) em 24 horas ou menos.

A estrutura genérica para os polímeros catiônicos acionáveis por íons polymerizados de acordo com o método da presente invenção é mostrada abaixo:

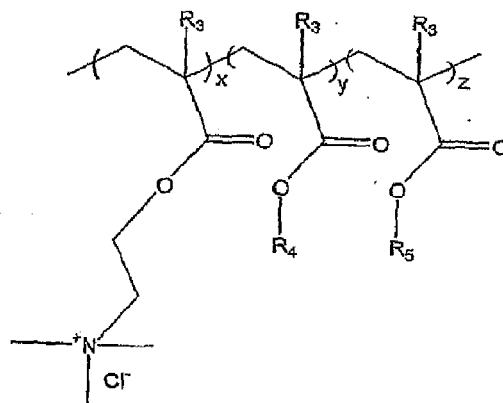


20

em que $x=1$ a cerca de 15 por cento molar; y = cerca de 60 até mais ou menos 99 por cento molar; e $z=0$ até cerca de 30 por cento molar; Q é selecionado a partir de C_1 - C_4 alquil amônio, C_1 - C_4 alquil-amônio quaternário e benzil amônio; Z é selecionado a partir de $-O-$, $-COO-$, $-OOC-$,

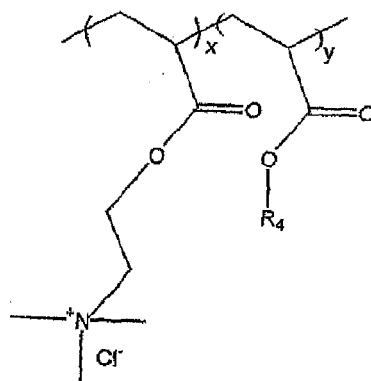
-COHN- e -NHCO-; R₁, R₂, R₃ são independentemente selecionados a partir de hidrogênio e metil; R₄ é selecionado a partir de C₁-C₄alquil, isto é, metil, etil, propil e butil; e R₅ é selecionado a partir de hidrogênio, metil, etil, butil, etilhexil, decil, dodecil, hidroxietil, hidroxipropil, polioxi-
 5 etileno e polioxipropileno. Os monômeros catiônicos de função vinílica úteis no método da presente invenção incluem desejavelmente, mas, sem limitação, cloreto de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio (ADAMQUAT); cloreto de [2-(metacriloxi)etil] trimetil amônio (MADQUAT); cloreto de (3-acrilamido-
 10 [2-(acriloxi)etil] dimetilbenzil amônio; cloreto de (2-(metacriloxi)etil] dimetilbenzil amônio; cloreto de [2-(acriloxi)etil] dimetil amônio; cloreto de [2-(metacriloxi)etil] dimetil amônio. Também são possíveis monômeros precursores, tais como vinilpiridina, dimetilaminoetil acrilato e dimetilaminoetil metacrilato, que podem ser polimerizados e quaternizados por
 15 reações pós-polimerização. São também úteis os monômeros ou reativos de quaternização que provêm diferentes contra-íons, tais como brometo, iodeto ou metil sulfato. Outros monômeros catiônicos de função vinílica que pode ser copolimerizados com um monômero de vinil hidrofóbico também são úteis na presente invenção. Os monômeros hidrofóbicos
 20 desejáveis para uso nos polímeros catiônicos sensíveis a íons da presente invenção incluem, mas, sem limitação, monômeros de alquil vinil C₁-C₁₈ lineares ou ramificados, de preferência, alquil vinil éteres C₁-C₄, vinil ésteres, acrilamidas, acrilatos, metacrilatos e outros monômeros que pode ser copolimerizados com o monômero catiônico. Conforme aqui
 25 usado, o acrilato de metila monomérico é considerado ser um monômero hidrofóbico. O acrilato de metila tem uma solubilidade de 6 g/100 ml em água a 20°C.

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



em que $x=1$ para cerca de 15 por cento molar; y = cerca de 60 a cerca de 99 por cento molar; e $z=0$ para cerca de 30 mole por cento; R_4 é selecionado a partir de C_1 - C_4 alquil, isto é, metil, etil, propil e butil; R_5 é selecionado a partir de etilhexil, decil, dodecil, hidroxietil, hidroxipropil, polioxietileno e polioxipropileno.

Numa modalidade especialmente preferida, o polímero acionável por íon tem a estrutura:



10

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

15

Os polímeros catiónicos acionáveis por íons podem ter um

peso molecular médio que varia dependendo do uso final do polímero. Os polímeros catiônicos acionáveis por íons têm um peso molecular médio que varia desde cerca de 10.000 até cerca de 5.000.000 daltons. Mais especificamente, os polímeros catiônicos acionáveis por íons têm um peso molecular médio que varia desde cerca de 25.000 até cerca de 2.000.000 daltons ou, mais especificamente ainda, desde cerca de 120.000 até cerca de 1.000.000 daltons.

Os polímeros catiônicos acionáveis por íons podem ser preparados de acordo com uma variedade de métodos de polimerização, desejavelmente um método de polimerização de solução. Um solvente apropriado para o método de polimerização é uma solução solvente misturada de água e acetona. A água funciona como solvente para o monômero catiônico e a acetona funciona como solvente para o monômero de vinil. A solução solvente contém, de preferência, desde cerca de 50% até cerca de 90% em peso de acetona, com maior preferência cerca de 60% até cerca de 85% de acetona e, com maior preferência, cerca de 70% até cerca de 75% acetona, com o remanescente da solução sendo água (isto é, desde cerca de 10% até cerca de 50% em peso). Em todo caso, deve ser usada uma quantidade suficiente de acetona para dissolver todo o monômero de vinil e iniciador usados e deve ser usada uma quantidade suficiente da água para dissolver todo o monômero catiônico usado no processo. Nos métodos de polimerização da presente invenção, são usados iniciadores de radicais livres de polimerização. A seleção de um iniciador particular pode depender de vários fatores, incluindo, mas, sem limitação, a temperatura de polimerização, o solvente e o monômeros usado. Os iniciadores de polimerização apropriados para uso na presente invenção incluem, mas, sem limitação, iniciadores azo tais como 2,2'-azobisisobutironitrila, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrila) e 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutilamidina). Também podem ser usados iniciadores de peróxido de hidrogênio, tais como di(n-propil) peroxidicarbonato, di(sec-butil) peroxidicarbonato, di(2-etilhexil) peroxidicarbonato, t-amil peroxineodecanoato, t-butil peroxineo-

decanoato, t-amil peroxipivalato e t-butil peroxipivalato. A quantidade de iniciador de polimerização pode variar desejavelmente desde cerca de 0,01 a 5 por cento em peso com base no peso total de monômero presente.

5 A temperatura de polimerização pode variar, dependendo do solvente de polimerização, monômeros e iniciador usados, mas, em geral, varia desde cerca de 20°C até cerca de 90°C. O tempo de polimerização varia geralmente desde cerca de 2 até aproximadamente 8 horas. Depois de a polimerização estar completa, substancialmente toda a acetona da
10 mistura reacional é removida, da mesma de forma que a acetona pode ser reusada ou reciclada. O reciclo da acetona é uma característica que resulta em que o processo fica relativamente econômico e viável para propósitos comerciais. A acetona é, de preferência, removida da mistura reacional por destilação. Contudo, pode também ser usado qualquer
15 outro método conhecido na técnica, por exemplo, um processo de extrusão e/ou um processo de evaporador de filme fino. Uma vez removida da mistura reacional, a acetona é coletada e reciclada para uso como ingrediente de acetona da solução de solvente inicial de acetona e água. Pode também ser necessário adicionar uma quantidade de acetona de comple-
20 tação, quando se prepara a solução de solvente de acetona/água usando a acetona reciclada, visto que geralmente é difícil recuperar 100% da acetona a partir da mistura reacional. Foi descoberto que o uso de acetona como solvente para o monômero de vinil é essencial para o processo da presente invenção. Como notado acima, a acetona pode ser
25 reciclada, reduzindo, deste modo, a quantidade de matéria-prima necessária no processo. Outros álcoois inferiores miscíveis na água e/ou cetonas inferiores são de remoção relativamente mais difícil a partir da mistura reacional e não são de fácil obtenção a elevadas concentrações na presença de água, que é crítica para a reciclagem do solvente. Adicio-
30 nalmente, a acetona não está listada como composto orgânico volátil (VOC) e/ou poluente prejudicial do ar (HAP). Deste modo, não existe nenhuma manipulação especial restritiva exigida que possa aumentar

substancialmente o custo do processo. Finalmente, foi descoberto que a acetona, mas, não outros álcoois inferiores e/ou cetonas inferiores, usada no presente processo de polimerização, resulta vantajosamente num polímero catiônico de produto final de peso molecular relativamente elevado. O elevado peso molecular proporciona a alta resistência que é necessária para usar o polímero como ligante da trama fibrosa. De preferência, o peso molecular do polímero catiônico, conforme medido pela sua viscosidade inerente (uma técnica bem conhecida), é igual ou maior do que 1,0 e, com maior preferência, igual ou maior do que 1,6.

10

Exemplos

Exemplo 1

Preparação e Avaliação

de um Polímero Catiônico Sensível a Íons

Preparação

15 Acetona (um produto de VWR de Westchester, PA, 444,14 gramas) e água desionizada (148,05 gramas) foram carregadas num frasco de fundo redondo de 3 litros equipado com um condensador de refluxo, meios de agitação e um termopar. Esta mistura foi arrefecida num banho de água gelada e borbulhada com nitrogênio por 20 minutos para remover o oxigênio. Depois de 20 minutos, a mistura reacional foi mantida sob pressão positiva de nitrogênio e a temperatura foi elevada ao ponto de ebulição da mistura (mais ou menos 60°C) usando uma manta de aquecimento como fonte de calor.

Foi preparada uma primeira mistura de monômero mistu-
 25 rando 9,15 gramas da água desionizada e 39,32 gramas de Adamquat MC-80 (uma solução aquosa a 80% de cloreto de [(2-acriloxi)etil] trimetilamônio, um produto de Atofina, Filadélfia, PA). Foi preparada uma segunda mistura de monômero misturando 335,26 gramas de acrilato de metila (Sigma- Aldrich, St. Louis, MO), 51,08 gramas de acetona e 2,23
 30 gramas de VAZO 52 (um iniciador de radical livre disponível a partir de DuPont, de Wilmington, DE). Estas duas misturas de monômero foram

adicionadas simultaneamente durante o curso de 4 horas no frasco que contém a mistura de refluxo acetona/água. No fim da adição do monômero, foram adicionados 5,19 gramas de água desionizada e 15,57 gramas de acetona à mistura reacional. A mistura de reação foi aquecida por mais 4 horas depois do final da adição do monômero. Ao arrefecer, o produto da reação é uma solução polimérica clara de cerca de 35% de sólidos com uma viscosidade de 1220 cps (viscosímetro de Brookfield, temperatura ambiente, fuso RVT #2, velocidade 20). A conversão do monômero foi determinada ser de 96% com base na análise por cromatografia gasosa.

Para remover a acetona, o frasco foi ajustado com um condensador de destilação e um frasco de coleta. Foi adicionada água desionizada (1.220 gramas) à solução polimérica e a temperatura foi elevada. Foi mantido um leve fluxo de nitrogênio sobre a mistura para ajudar a remoção do destilado. O destilado (608 gramas) foi recuperado durante cerca de 4 horas, à medida que a temperatura do produto se elevava a partir da temperatura ambiente até cerca de 99°C. A composição do destilado foi constatada conter 73,0% de acetona e 1,5% de acrilato de metila por cromatografia gasosa. Visto que nenhuns outros materiais foram identificados por cromatografia gasosa, o restante 25,5% é pensado ser água. No final da destilação, a mistura aquosa restante foi arrefecida e foi adicionada uma mistura de 4,8 gramas de peróxido de hidrogênio a 50% (Sigma-Aldrich, de St. Louis, MO) e 8,0 gramas de água desionizada. A mistura aquosa de polímeros era ligeiramente nebulosa. O pH deste material era de 3,9, a viscosidade era de 40 centipoise e o percentual de sólidos era de 21,7. Os polímeros contêm menos do que 0,5% em peso de acetona residual. A viscosidade inerente do polímero, uma medida do peso molecular, era de 1,54.

Avaliação do Produto Não Tecido

de Passagem de Ar Ligado Termicamente

Um substrato fraco de não tecido de teste, termicamente ligado de passagem de ar (TBAL) foi fabricado a partir de polpa de madei-

ra NF405 Weyerhaeuser e fibras de ligante KoSA T-255. A fibra de ligante tinha um núcleo de poliéster e uma envoltura de polietileno que derreteria a aproximadamente 130°C. A trama de passagem de ar foi formada usando aproximadamente 4% de fibra de ligante e termicamente ligada
5 acima da temperatura de fusão da envoltura. A lâmina de base TBAL tinha um peso de base médio de 51 gm⁻² e um calibrador médio de 1,0 mm. O substrato de TBAL tinha uma resistência residual à tração a úmido na direção transversal (CD) de aproximadamente 11,8 g/cm em água. Uma quantidade uniforme e consistente de cada ligante foi aplica-
10 da ao substrato via unidade de pulverização pressurizada. Esta unidade de pulverização de camada manual é projetada de modo a se assemelhar muito à operação de uma máquina comercial de passagem de ar usando ligantes líquidos ou de emulsão, mas, numa escala muito menor. O equipamento é alojado num invólucro de pequena armação, que pode ser
15 colocado sob uma câmara de laboratório. A unidade tem um suporte de amostra estacionário (25,4 x 33 cm) no centro da unidade e um cabeçote de pulverização móvel diretamente sobre o suporte de amostra. Uma caixa de vácuo está instalada sob a seção de suporte de amostra para ajudar a puxar o ligante para dentro da trama durante o processo de
20 aplicação. A lâmina manual é colocada na caixa de vácuo e o cabeçote de pulverização é deslocado através do substrato, à medida que o ligante é pulverizado num padrão plano conformado em V. O ligante é alojado num vaso de armazenamento pressurizado localizado fora do gabinete de pulverização e é liberado para o bicos de pulverização via tubulação
25 flexível de elevada pressão. O cabeçote de pulverização com seu conjunto de bico de pulverização (Spraying Systems Company) é deslocado sobre a amostra por meio de um conjunto de deslizamento de correia acionada, proporcionando a desejada uniformidade de aplicação e velocidade. O cabeçote de pulverização poderia ser operado a velocidades perto de 180
30 fpm e a pressão de atomização de pulverização poderia ser fixada tão alto quanto 14 kgcm⁻². A amostra foi removida manualmente e seca num Secador de Ar Werner Mathis, Modelo LTV (TAD), nas temperaturas

indicadas e durante os tempos indicados. O peso de base final das amostras com ligante era aproximadamente de 63-64 gsm.

Prova de Ruptura por Tração

Um testador tênsil SinTech I/D com software Testworks de
5 versão 3.03 foi usado para todas as provas de amostra. Foi utilizada
uma célula de carga de 100 Newton com apertos pneumáticos. Emprega-
ram-se um comprimento de medida de 5 cm e uma velocidade de cruzeta
de 25 cm/minuto. Foram registrados os valores de pico de carga (em
g/cm) de réplicas de amostra e tiveram as médias calculadas e reporta-
10 das como resistência à tração a úmido da direção de máquina (MDWT) ou
resistência à tração a úmido de direção cruzada (CDWT), dependendo de
como a medida foi feita. A resistência em uso de cada amostra foi simu-
lada por 1) embebedimento da amostra elástica numa solução salina do
tipo de sal e concentração desejados ou uma solução umectante formu-
15 lada contendo sal ou 2) aplicação de uma das soluções acima menciona-
das num complemento fixado (tipicamente 200%-300%). As amostras
foram deixadas equilibrar durante várias horas antes de medir a resis-
tência à tração. A força de descarte ou dispersibilidade foi avaliada
transferindo amostras tratadas como “em uso” para um excesso (tipica-
20 mente 800 mL) de água desionizada ou água dura de nível de dureza
especificada (como íon metálico) e permitindo-lhes embeber durante o
tempo indicado, antes que fosse medida a resistência à tração.

Resultados

CDWT não corrigido (g/cm) em TBAL,

25% de Ligante

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

Exemplo	4% NaCl (embebido durante a noite)	Água desionizada (1 h de embebição)
1	135 ± 11	19,7 ± 2,0

Exemplos 2-5

Preparação e Avaliação de Polímeros Catiônicos

5 Sensíveis a Íons Usando Destilado Reciclado

Preparação

A composição polimérica do Exemplo 1 foi preparada de uma maneira substancialmente semelhante ao procedimento do Exemplo 1. Visto que o destilado continha acrilato de metila, foram adicionados um pouco de Adamquat e VAZO 52 no começo da polimerização, para normalizar a composição monomérica no frasco. Igualmente, foi feita alguma correção de ligeiras diferenças na relação acetona/água no destilado. A seguir, está uma tabulação destas mudanças e os produtos resultantes da reação. O destilado de acetona do Exemplo 1 foi usado no processo de polimerização do Exemplo 2, enquanto a acetona destilada do Exemplo 2 foi usada no processo de polimerização do Exemplo 3. Do mesmo modo, o destilado de acetona do Exemplo 3 foi usado no processo de polimerização do Exemplo 4 e o destilado de acetona do Exemplo 4 foi usado no processo de polimerização do Exemplo 5.

Parâmetro	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5
Gramas de destilado a partir do lote prévio no frasco	601,2	598	602,4	525,0
Gramas de Adamquat no frasco	1,05	1,19	1,20	0,99
Gramas de VAZO 52 no frasco	0,06	0,07	0,07	0,06
Gramas de acetona fresca no frasco	1,37	1,6	1,56	76,9
Gramas de água fresca no frasco	0,24	3,0	0,28	0,23
Adamquat de alimентация 1 do monômero	38,27	38,13	38,12	38,33

Água desionizada da mistura 1 do monômero	8,92	6,16	8,88	8,93
Metil acrilato da mistura 2 do monômero	326,26	325,1	325,02	326,86
Acetona da mistura 2 do monômero	49,71	49,48	49,52	49,81
VAZO 2 da mistura do monômero	2,17	2,16	2,16	2,17
Gramas do destilado coletado	598,7	627,52	617,9	639,5
% de acetona da composição do destilado	74,0	74,0	70,2	72,5

% de metil acrilato da composição do destilado	1,7	1,7	1,6	1,7
pH do produto aquoso	4,0	4,0	4,1	4,1
Viscosidade do pro- duto aquoso	35	75	35	55
Sólidos percentuais do produto aquoso	21,3	22,3	21,4	22,3
viscosidade inerente do polímero	1,54	1,50	1,52	1,52

Estes exemplos demonstram a capacidade de coletar o solvente destilado em quantidades e composições semelhantes à quantidade e composição do conteúdo do frasco do Exemplo 1.

Avaliação do Produto

- 5 A avaliação de produto foi conduzida da mesma maneira delineada nos Exemplos 1.

CDWT não corrigido(g/cm) TBAL,

25% de Ligante

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

Exemplo	4% NaCl (embebida durante a noite)	
	4% NaCl (embebida durante a noite)	Água Desionizada (1 hora de embebição)
1	343 ± 27	50 ± 5
2	316 ± 36	60 ± 19
3	349 ± 40	68 ± 15
4	333 ± 20	67 ± 10
5	323 ± 25	55 ± 9

Conclusão

- 10 A reciclagem da acetona até 5 vezes não teve nenhum efeito sobre o peso molecular do polímero ou sobre o desempenho do polímero como ligante.

Exemplos 6-8**Outra Preparação e Avaliação
de Outros Polímeros Catiônicos Sensíveis a Íons
Variando o Nível de Iniciador**

5

Exemplo 6**Preparação do Polímero**

Colocaram-se acetona (426,94 gramas) e água desionizada (133,84 gramas) num frasco de 3 litros a seguir ao procedimento delineado no Exemplo 1. A primeira mistura de monômero era composta de 42,42 gramas de Adamquat MC-80 e 45 gramas de água desionizada. A segunda mistura de monômero era composta de 286,56 gramas de metilacrilato, 135 gramas de acetona e 1,92 gramas de VAZO52. A meia vida do iniciador é de cerca de 180 minutos à temperatura de reação. O monômero foi adicionado como indicado no Exemplo 1. Depois da adição do monômero, o produto de reação foi aquecido por mais duas horas antes do arrefecimento. O produto de reação é uma solução clara contendo 30% de polímero com uma viscosidade de cerca de 300 centipoise. A conversão do monômero foi de 93,5%. A solução de reação foi transformada numa mistura de polímero aquoso adicionando 800 gramas de água e destilando a acetona durante cerca de 6,5 horas. O produto aquoso final tinha um pH de 4,0, uma viscosidade de 210 centipoise e sólidos percentuais de 25,5%. O produto polimérico final seco tinha uma viscosidade inerente de 1,49.

25

Exemplo 7**Preparação do Polímero**

O produto foi preparado na mesma maneira que no Exemplo 6, com a exceção de que o nível de iniciador foi baixado para 1,28 gramas. O produto aquoso final tinha um pH de 3,9, uma viscosidade de 87 centipoise e um percentual de sólidos de 24,5%. O produto polimérico final seco tinha uma viscosidade inerente de 2,01.

30

Exemplo 8

Preparação do Polímero

O produto foi preparado na mesma maneira que no Exemplo 6, com a exceção de que o nível de iniciador foi baixado para 0,64 gramas. O produto aquoso final tinha um pH de 3,8, uma viscosidade de 50 centipoise e um percentual de sólidos de 25,5%. O produto polimérico final seco tinha uma viscosidade inerente de 3,08.

Avaliação do Produto

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

Exemplo	CDWT em 4% NaCl (embebida durante a noite) (g/cm)	CDWT após uma hora de embebição em solução de água desionizada (g/cm)
6	109 ± 9,8	18,5 ± 0,4
7	117 ± 9	41 ± 11
8	161 ± 6	96 ± 12 (1 h) 26 ± 1 (24 h)

Conclusão

Peso molecular elevado pode ser alcançado com graus variados de iniciador. Além disso, à medida que o iniciador é reduzido, CDWT aumenta e a dispersibilidade na água diminui.

Exemplos Comparativos 1 e 2

Preparação e Avaliação de Polímeros Sensíveis

a Íons em Metanol e Etanol

Exemplo Comparativo 1

Preparação do Polímero

O metanol (323,3 gramas a partir de VWR, de Westchester, PA) foi colocado num frasco de 3 litros e desoxigenado usando o procedimento do Exemplo 1. Foi preparada uma mistura de monômero de 286,56 gramas de metil acrilato, 42,42 gramas de Adamquat MC-80, 150 gramas de metanol e 0,64 gramas de VAZO 52. A mistura de monômero foi adicionada ao solvente de metanol durante o período de 4 horas. A temperatura foi mantida a 60°C durante toda a adição do monômero e a reação subsequente de 2 horas. O produto final é uma solução polimérica clara a 40%. A conversão do monômero foi de 92%. A solução de reação foi transformada numa mistura polimérica aquosa adicionando 800 gramas de água e destilando o metanol. A destilação exigiu cerca de 12 horas e mais 300 gramas de água para remover completamente o metanol. O destilado continha uma mistura de água e metanol. O produto aquoso final tinha um pH de 4,0, uma viscosidade de cerca de 250 centipoise e um percentual de sólidos de 25,6% e um nível de metanol residual de 0,3% em peso. O produto polimérico final seco tinha uma viscosidade inerente de 1,68.

Este exemplo ilustra a propensão do metanol em limitar o peso molecular do polímero. A reação do metanol necessita de 1/3 da quantidade de iniciador para alcançar o mesmo peso molecular que a mistura de acetona/água do Exemplo 6. Quando a mesma quantidade de iniciador foi usada em acetona/H₂O (Exemplo 8), o peso molecular ficou significativamente mais elevado, conforme determinado pela viscosidade inerente. Os níveis mais baixos de iniciador, quando se usa metanol, limitam a possibilidade de alcançar pesos moleculares ainda mais altos. Diminuindo o nível de iniciador já baixo no sistema de metanol para aumentar o peso molecular levaria a menor conversão de monômero que diminui o rendimento polimérico. Mais importante, deve ser notado que a destilação do metanol exigiu um tempo significativamente mais longo do que quando se usa acetona como solvente. Adicionalmen-

te, o metanol é considerado um material VOC e HAP sob os regulamentos EPA dos EUA.

Exemplo Comparativo 2

Preparação do Polímero

5 Foi preparado um polímero sensível a íons em etanol, substituindo o metanol no Exemplo Comparativo 1 por etanol. Todas as outras condições foram mantidas constantes. Adicionaram-se cerca de 950 gramas de água à solução polimérica e ao destilado. O destilado continha uma mistura de água e etanol. O produto aquoso final tinha um pH
10 de 4,0, uma viscosidade de cerca de 120 centipoise e um percentual de sólidos de 25,7%. O produto polimérico final seco tinha uma viscosidade inerente de 0,42.

 Este Exemplo ilustra a propensão de etanol para limitar o peso molecular do polímero. A reação do etanol resultou num peso molecular inaceitavelmente baixo mesmo, quando se usa 1/3 da quantidade
15 de iniciador, em comparação com a mistura de acetona/água no Exemplo 6. Os níveis de iniciador mais baixos limitam a possibilidade de alcançar os pesos moleculares mais altos necessitados para o desempenho do produto. Adicionalmente, o etanol é considerado um VOC sob os regulamentos EPA dos EUA.
20

Avaliação do Produto

A avaliação de produto foi conduzida da mesma maneira delineada no Exemplo 1.

CDWT não corrigido (g/cm) em TBAL, 25% de
ligante

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

Exemplo Comparativo	4% NaCl	4% NaCl
	(embebido durante a noite)	(embebido durante a noite)
1	128 ± 10	3,54 ± 6
2	14 ± 0,4	1,6 ± 1,2

REIVINDICAÇÕES

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

A. preparar uma solução de solventes misturados de água e acetona;

B. aquecer a solução solvente;

C. misturar com a referida solução de solventes

1) um ou mais monômeros catiônicos funcionais de vinila,

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

3) opcionalmente, de 0% a 30% molar de um ou mais outros monômeros de vinila com grupos alquil lineares ou ramificados maiores do que 4 carbonos, alquilhidróxi, polioxialquilenos ou outro grupo funcional e

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

D. aquecer a mistura de reação durante um tempo suficiente para polimerizar os monômeros e prover o polímero catiônico acionável por íon;

E. depois da polimerização, adicionar água à citada mistura de reação para proporcionar uma dispersão aquosa de dito polímero catiônico acionável por íon;

F. após adição de água, remover substancialmente toda a acetona a partir da referida mistura de reação; e

G. preparar a solução de solventes misturados da etapa A usando a cetona removida após a polimerização da etapa F e, em seguida, repetir as etapas de B a G.

2 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Acionável por Íon, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que inclui ainda a etapa de remover o oxigênio a partir da referida solução solvente, antes de formar a citada mistura de reação.

3 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Acionável por Íon, de acordo com a Reivindicação 1 ou Reivindicação 2, **caracterizado** por que a solução solvente é compreendida de 50% até 90% em peso de acetona e de 10% até 50% em peso de água.

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

5 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Acionável por Íon, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que a etapa de aquecer a solução solvente compreende aquecer a solução solvente a refluxo antes de adicionar o monômero catiônico funcional de vinila, o monômero de vinila hidrofóbico e o iniciador de radical livre para formar a referida mistura de reação.

6 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Acionável por Íon, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o(s) referido(s) um (ou mais) monômero(s) catiônico(s) funcional(ais) de vinila é(são) adicionado(s) na forma de solução aquosa à citada solução solvente.

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

nio; ou cloreto de [2-(acriloxi)etil] dimetil amônio, brometo de [2-(acriloxi)etil] dimetil amônio, iodeto de [2-(acriloxi)etil] dimetil amônio e sulfato de [2-(acriloxi)etil] dimetil amônio metila; ou cloreto de [2-(metacriloxi)etil] dimetil amônio, brometo de [2-(metacriloxi)etil] dimetil amônio, iodeto de [2-(metacriloxi)etil] dimetil amônio e sulfato de [2-(metacriloxi)etil] dimetil amônio metila; cloreto de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio, brometo de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio, iodeto de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio e sulfato de [2-(acriloxi)etil] trimetil amônio metila; ou cloreto de [2-(metacriloxi)etil] trimetil amônio, brometo de [2-(metacriloxi)etil] trimetil amônio, iodeto de [2-(metacriloxi)etil] trimetil amônio e sulfato de [2-(metacriloxi)etil] trimetil amônio metila; ou cloreto de 3-(acrilamidopropil) trimetil amônio, brometo de 3-(acrilamidopropil) trimetil amônio, iodeto de 3-(acrilamidopropil) trimetil amônio e sulfato de 3-(acrilamidopropil) trimetil amônio metila; ou cloreto de N,N-dialildimetil amônio, brometo de N,N-dialildimetil amônio, iodeto de N,N-dialildimetil amônio e sulfato de N,N-dialildimetil amônio metila; ou cloreto de [2-(acriloxi)etil] dimetilbenzil amônio; brometo de [2-(acriloxi)etil] dimetilbenzil amônio, iodeto de [2-(acriloxi)etil] dimetilbenzil amônio e sulfato de [2-(acriloxi)etil] dimetilbenzil amônio metila; ou cloreto de [2-(metacriloxi)etil] dimetilbenzil amônio, brometo de [2-(metacriloxi)etil] dimetilbenzil amônio, iodeto de [2-(metacriloxi)etil] dimetilbenzil amônio e sulfato de [2-(metacriloxi)etil] dimetilbenzil amônio metila; ou precursores selecionados a partir de vinilpiridina, dimetilaminoetil acrilato e dimetilaminoetil metacrilato seguido de quaternização do polímero.

8 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Acionável por Íon, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o monômero de vinila hidrofóbico é selecionado a partir de alquil vinil éteres lineares ou ramificados, vinil ésteres, acrilamidas e acrilatos; ou metil acrilato, etil acrilato, propil acrilato e butil acrilato.

9 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Acionável por Íon, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por

que o polímero catiônico funcional de vinila é cloreto de [2-(acriloxi) etil] trimetil amônio.

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

11 - Método de Polimerização em Solução de Polímero Catiônico Acionável por Íon, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o iniciador de radical livre é um iniciador de peróxido selecionado do grupo que consiste em di(n-propil)peroxidicarbonato, di(sec-butil)peroxidicarbonato, di(2-etilhexyl)peroxidicarbonato, t-amil peroxineodecanoato, t-butil peroxineodecanoato, t-amil peroxipivalato e t- butil peroxipivalato.

12 - Método de polimerização em solução de um polímero catiônico acionável por íon, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que compreende ainda adicionar uma quantidade de acetona de complementação à acetona da etapa F, quando se prepara a solução solvente misturada.

**“Método de polimerização em solução
de um polímero catiônico acionável por íon”**

Resumo

Método de produção de um polímero catiônico acionável por
5 íon por copolimerização em solução de um ou mais monômeros catiô-
cos funcionais de vinila, um ou mais monômeros de vinila hidrofóbicos
ou insolúveis em água com cadeias laterais de alquil até 4 carbonos de
comprimento e, opcionalmente, uma quantidade secundária de um ou
mais monômeros de vinila com grupos alquil lineares ou ramificados
10 maiores do que 4 carbonos, alquilhidroxia, polioxialquilenos ou outros
grupos funcionais. A polimerização em solução é realizada por polimeri-
zação de radicais livres numa mistura de acetona e água.