



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

(11) BR 112014015244-6 B1



(22) Data do Depósito: 17/12/2012

(45) Data de Concessão: 13/07/2021

(54) Título: POLÍMERO, E, USO DO POLÍMERO

(51) Int.Cl.: C08F 2/08.

(30) Prioridade Unionista: 21/12/2011 US 61/578,262.

(73) Titular(es): LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC..

(72) Inventor(es): WEI-YEIH YANG.

(86) Pedido PCT: PCT US2012070113 de 17/12/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/096206 de 27/06/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 20/06/2014

(57) Resumo: POLÍMERO, INTERPOLÍMERO, MÉTODO PARA PREPARAR UM POLÍMERO QUE CONTÉM GRUPO CARBOXILA, E, USO DO POLÍMERO OU DO INTERPOLÍMERO. Um processo para preparar uma composição pela polimerização de radical livre de uma composição monomérica que compreende: a) pelo menos um monômero que contém ácido carboxílico etenicamente insaturado ou anidrido dos mesmos; b) opcionalmente pelo menos um monômero etenicamente insaturado diferente de a) mas também copolimerizável; e c) pelo menos um monômero reticulador que contém pelo menos dois grupos etenicamente insaturados. A composição monomérica é polimerizada em um meio orgânico tendo um efeito solubilizante em um ou mais dos ingredientes monoméricos, mas substancialmente nenhum no polímero resultante. A polimerização é conduzida na presença de um catalisador que forma radical livre e pelo menos um polímero estabilizador estérico polimerizado a partir de uma vinil lactama e um monômero copolimerizável selecionado de um alquil éster de cadeia curta do ácido(met)acrílico, um alquil éster de cadeia longa do ácido(met)acrílico, e combinações dos mesmos.

## “POLÍMERO, E, USO DO POLÍMERO”

### CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção no geral refere-se à preparação de polímeros que contêm grupo carboxila que podem ser utilizados como modificadores de reologia (por exemplo, espessantes). Em um aspecto, a invenção refere-se a um processo para a preparação de homopolímeros e copolímeros reticulados do ácido acrílico pela polimerização de radical livre em meios não aquosos na presença de um estabilizador estérico, aos estabilizadores usados neste e aos polímeros obtidos por meio destes.

### FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0002] Os modificadores de reologia de homopolímero e copolímero do poli(ácido acrílico) são frequentemente fornecidos na forma sólida pulverulenta. Eles são usados em muitos campos técnicos (por exemplo, revestimentos, produção de papel, indústria têxtil, cuidado pessoal, cuidado doméstico e na indústria farmacêutica). Estes materiais são convencionalmente preparados pela polimerização do ácido acrílico e um reticulador opcional (com ou sem outros comonômeros) com um iniciador de radical livre em um meio orgânico contido em um vaso de reação equipado com meios de agitação. O meio orgânico é um solvente para os monômeros, mas um substancialmente não solvente para os polímeros resultantes. Em resumo, depois do início da reação de polimerização e durante o curso da polimerização, as partículas poliméricas nascentes começam a precipitar da solução, flocular e formar agregados. O polímero precipitado forma uma pasta fluida no solvente que frequentemente se torna extremamente viscoso, resultando em mistura ineficaz, restrição do monômero para radicais livres, transferência térmica insuficiente, e obstrução de polímero nas superfícies do reator limitando por fim o nível de sólidos totais (isto é, o rendimento do polímero) que pode ser obtido em equipamento de produção na escala industrial. Esta condição pode ocorrer em muitos solventes em níveis de

sólido relativamente baixos (por exemplo, de 8 a 10%). Um problema adicional é que o solvente se torna aprisionado no polímero durante a agregação das partículas tornando difícil de se obter o produto polimérico seco desejado, requerendo tempo de ciclo e consumo de energia excessivos para remover o solvente em um modo ambientalmente aceitável. Um sistema de polimerização em solvente melhorado é desejado.

[0003] Vários processos foram propostos para produzir partículas de polímeros acrílicos reticulados estavelmente dispersos em um solvente orgânico. De acordo com os processos convencionais, as partículas poliméricas dispersas são produzidas na presença de uma dispersão de polímero estabilizador composta de um primeiro segmento que é solvatado pelo solvente orgânico utilizado no meio de reação e um segundo segmento que não é substancialmente solúvel no solvente orgânico utilizado, mas serve como uma porção que se torna “associado” às partículas poliméricas dispersas. O segmento solvatado da dispersão de polímero estabilizador estende-se suficientemente para longe da partícula polimérica formando uma barreira repulsiva estérica para impedir a agregação ou coesão de partículas poliméricas individuais estabilizando deste modo o polímero na dispersão. A força associativa entre o estabilizador e o polímero disperso, por exemplo, pode ser uma força dependente da massa gerada entre os componentes do estabilizador que não são solvatados pelo solvente orgânico e o polímero disperso (por exemplo, emaranhado intermolecular). A mesma pode ser uma força gerada pela interação específica forte entre grupos polares no estabilizador e grupos polares complementares no polímero disperso (por exemplo, ligação de hidrogênio, forças de Van der Walls). A mesma pode ser atração entre grupos iônicos opostamente carregados no estabilizador e no polímero disperso (por exemplo, atração iônica). Alternativamente, a mesma pode ser uma ligação covalente entre o segmento não solvatado do estabilizador e o polímero disperso (por exemplo, enxerto, reação por

intermédio da insaturação olefínica no segmento não solvatado do estabilizador que reage com a cadeia polimérica dispersa em crescimento, reação de condensação, etc.).

[0004] A Patente U.S. No. 4.375.533 concedida Park *et al.* descreve um processo para superar alguns dos problemas anteriores. O processo de Park *et al.* para a polimerização de ácido acrílico e comonômeros opcionais em um meio orgânico é caracterizado pelo uso de agentes ativos na superfície não iônicos tendo valores de HLB entre 1 e cerca de 10, incluindo agentes ativos na superfície que contém porções de éter de poli(óxido de etileno).

[0005] Similarmente, a Patente U.S. No. 4.419.502 concedida a Sehm descreve um processo para a polimerização de ácido acrílico e comonômeros opcionais na presença de um agente ativo na superfície não iônico selecionado de polioxietileno alquil éteres e polioxietileno sorbitol ésteres e tendo um valor HLB maior do que 12.

[0006] A Patente U.S. No. 4.420.596 concedida a Lochhead *et al.* descreve um processo para polimerizar ácidos carboxílicos em espíritos minerais. Este processo também utiliza agentes ativos na superfície não iônicos tendo valores HLB menores do que 10. Entre os agentes ativos na superfície descritos estão (1) éster de sorbitano, (2) glicerol ou alquíleno glicerol éster, e (3) álcoois de cadeia longa.

[0007] A Patente U.S. No. 4.526.937 concedida a Hsu descreve a polimerização do ácido acrílico em um solvente orgânico com um catalisador de radical livre. Este processo incorpora copolímeros de bloco não iônicos de óxido de propileno e óxido de etileno para minimizar floculação e aglomeração indesejáveis durante o processo de reação.

[0008] Patente U.S. No. 4.692.502 concedido a Uebele *et al.* descreve um processo para a polimerização do monômeros que contêm carboxila insaturado tais como ácido acrílico e comonômero opcional na presença de um catalisador que forma radical livre e pelo menos um agente ativo na

superfície iônico selecionado de agentes aniônicos, catiônicos e anfotéricos.

[0009] A Patente U.S. No. 5.288.814 concedida a Long, II *et al.* descreve interpolímeros do ácido acrílico e comonômeros opcionais que são polimerizados na presença de um tensoativo estabilizador estérico tendo pelo menos uma porção hidrofílica e pelo menos uma porção hidrofóbica dispostas em uma configuração de copolímero de bloco linear ou uma configuração de copolímero de combinação aleatória. Ambas as configurações de polímero estabilizador estérico contêm porções hidrofílicas que compreendem grupos de polioxietileno éter. Os polímeros sólidos com base em acrílico obtidos a partir do procedimento de polimerização descrito são caracterizados pela sua facilidade de manuseio e pela capacidade para ser facilmente disperso em meio aquoso.

[00010] A Publicação do Pedido de Patente U.S. No. 2011/0150796 concedida a Kim *et al.* descreve um processo para preparar um copolímero reticulado por intermédio da polimerização de precipitação de radical livre de uma composição monomérica que contém ácido acrílico e outros monômeros copolimerizáveis. A reação de polimerização de precipitação é realizada na presença de pelo menos dois componentes auxiliares selecionados de monoestearato de glicerol e pelo menos um composto tendo um valor HLB que varia de 4 a 10, escolhido de ceras insolúveis em água, emulsificadores não iônicos e combinações dos mesmos.

[00011] Embora a técnica anterior tenha tentado solucionar vários dos problemas inerentes associados com a polimerização de polímeros com base em acrílico reticulados em meio orgânico, existe adicionalmente uma necessidade quanto a um processo eficiente para produzir tais polímeros em alto rendimento e sem os aumentos excessivos da viscosidade do meio de reação e a obstrução do reator concomitante. O precipitado polimérico deve ser facilmente recuperável na forma sólida em pó nas etapas de isolação subsequentes e as mucilagens destes polímeros devem possuir boas

propriedades de transparência, estrutura (por exemplo, textura), e dissolução.

## SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[00012] Um aspecto geral da presente invenção refere-se a um método para polimerizar uma composição monomérica que compreende: a) pelo menos um monômero que contém ácido carboxílico etilenicamente insaturado ou anidrido dos mesmos; b) opcionalmente, pelo menos um monômero etilenicamente insaturado diferente de a), mas também copolimerizável; e c) opcionalmente, pelo menos um monômero reticulador que contém pelo menos dois grupos etilenicamente insaturados. A composição monomérica é polimerizada em um meio orgânico tendo um efeito solubilizante em um ou mais dos ingredientes monoméricos, mas substancialmente em nenhum dos polímeros resultantes. A polimerização é conduzida na presença de um catalisador que forma radical livre e pelo menos um polímero estabilizador estérico que seja polimerizado em solução a partir de uma vinil lactama e um monômero copolimerizável selecionado de um alquil éster de cadeia curta do ácido (met)acrílico ou amida, um alquil éster de cadeia longa do ácido (met)acrílico ou amida, e combinações dos mesmos. O polímero estabilizador estérico da invenção é não iônico e destituído de porções de óxido de alquíleno ou poli(óxido de alquíleno).

[00013] O uso do estabilizador estérico de acordo com a invenção para a preparação de homopolímeros e copolímeros (opcionalmente reticulados) de pelo menos um monômero que contém ácido carboxílico etilenicamente insaturado ou anidrido dos mesmos resulta em pelo menos uma das vantagens que seguem: 1) a mistura de reação tem uma viscosidade mais baixa, significando que o calor de reação pode ser melhor dissipado; 2) teores de sólidos mais altos (rendimentos de produção) são possíveis; 3) a viscosidade mais baixa e/ou os teores de sólido mais altos tornam o processo mais econômicos; 4) a formação de depósito de polímero no reator de polimerização no geral pode ser mitigada ou evitada; e/ou 5) as mucilagens

formuladas a partir do produto de polímero são caracterizados por pelo menos uma das propriedades que seguem: boa transparência, boa textura, e boas propriedades de dissolução.

### **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

[00014] A Fig. 1 é uma fotografia que ilustra os resultados de um teste de estiramento de película fina de mucilagem que compara películas de um polímero que contém grupo carboxila preparado na presença de um estabilizador da presente invenção e um polímero que contém grupo carboxila preparado na presença de um dos sistemas de estabilizadores da técnica anterior.

[00015] A Fig. 2 é um desenho que ilustra um agitador utilizado para se obter os dados de eficiência de mistura do meio de reação agitado durante as reações de polimerização com precipitação que utilizam os estabilizadores estéricos da invenção.

### **DESCRIÇÃO DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO EXEMPLARES DA INVENÇÃO**

[00016] As formas de realização exemplares de acordo com a presente invenção serão descritas. As várias modificações, adaptações ou variações das formas de realização exemplares aqui descritas podem se tornar evidentes para aqueles de habilidade na técnica como tais são descritas. Será entendido que todas de tais modificações, adaptações ou variações que contam com as descrições da presente invenção, e através das quais estas descrições têm avançado na técnica, são consideradas como estando dentro do escopo e espírito da presente invenção.

[00017] Os métodos, polímeros e composições da presente invenção podem adequadamente compreender, consistir de, ou consistir essencialmente dos componentes, elementos, etapas, e delinearções de processo aqui descritos. A invenção ilustrativamente aqui descrita adequadamente pode ser praticada na ausência de qualquer elemento que não seja aqui especificamente descrito.

[00018] A menos que de outro modo estabelecido, todas as

porcentagens, partes, e razões aqui expressadas são com base no peso das composições totais da presente invenção.

[00019] Quando da alusão de um monômero(s) específico(s) que é/são incorporado(s) em um polímero da invenção, será reconhecido que o(s) monômero(s) será/serão incorporado(s) no polímero como uma unidade(s) derivada(s) do(s) monômero(s) especificado(s) (por exemplo, unidades de repetição).

[00020] Para o propósito do relatório descritivo, o prefixo “(met)acrilato” inclui “acrilato” assim como “metacrilato”. Por exemplo, o termo (met)acrílico inclui tanto acrílico quanto metacrílico, e o termo (met)acrilato inclui acrilato assim como metacrilato. Por via de mais exemplo, o termo “(met)acrilamida” inclui tanto acrilamida quanto metacrilamida.

[00021] Por “não iônico” é intencionado que um monômero, composição monomérica ou um polímero polimerizados a partir de uma composição monomérica é destituída de porções iônicas ou ionizáveis (“não ionizáveis”).

[00022] Uma porção ionizável é qualquer grupo que pode ser feito iônico pela neutralização com um ácido ou uma base.

[00023] Por “substancialmente não iônico” é intencionado que o monômero, composição monomérica ou polímero polimerizados a partir de uma composição monomérica que contenha menos do que 5% em peso em um aspecto, menos do que 3% em peso em um outro aspecto, menos do que 1% em peso em um outro aspecto, menos do que 0,5% em peso adicionalmente em um outro aspecto, menos do que 0,1% em peso em um aspecto adicional, e menos do que 0,05% em peso em um outro aspecto, de uma porção ionizável e/ou uma ionizada.

[00024] O termo “produtos de cuidado pessoal” como aqui usado inclui, sem estar limitado a isto, cosméticos, artigos de toucador, cosmecêuticos, auxiliares de beleza, repelentes de inseto, produtos de higiene pessoal e limpeza aplicados ao corpo, incluindo a pele, cabelo, couro

cabeludo, e unhas de seres humanos e animais.

[00025] O termo “produtos de cuidado doméstico” como aqui usado inclui, sem estar limitado a isto, produtos utilizados em uma unidade domiciliar para limpeza de superfície ou manutenção das condições sanitárias, tais como na cozinha e banheiro (por exemplo, limpadores de superfície dura, cuidado de louças manual ou automático, limpadores de vasos sanitários e desinfetantes), e produtos de lavar roupas para cuidado e limpeza de tecidos (por exemplo, detergentes, condicionadores de tecido, removedores de mancha de pré-tratamento), e os semelhantes.

[00026] O termo “produtos de cuidado de saúde” como aqui usado inclui, sem estar limitado a isto, produtos farmacêuticos (produtos farmacêuticos de liberação controlada), farmacosméticos, produtos de cuidado oral (boca e dentes), tais como suspensões orais, enxágues bucais, pastas de dente, dentifrícios, e os semelhantes, e produtos vendidos sem receita médica e utensílios (tópicos e transdérmicos), tais como emplastros, gessos e os semelhantes, externamente aplicados ao corpo, incluindo a pele, couro cabeludo, unhas e membranas mucosas de seres humanos e animais, para melhorar uma condição relacionada com a saúde ou médica, para no geral manter a higiene ou bem estar, e os semelhantes.

[00027] O termo “cuidado institucional e industrial” (“I&I”) como aqui usado inclui, sem estar limitado a isto, produtos utilizados para limpar a superfície ou manter as condições sanitárias em ambientes institucionais e industriais, tratamentos têxteis (por exemplo, condicionadores têxteis, limpadores de carpete e artigos de tapeçaria), cuidado com o automóvel (por exemplo, detergentes de lavagem de carro manual e automática, lustre para pneus, condicionadores de couro, polidores líquidos para carro, polidores e condicionadores para plástico), tintas e revestimentos, e os semelhantes.

[00028] Como aqui usado, o termo “propriedades reológicas” e variações gramaticais das mesmas, inclui, sem limitação propriedades tais como viscosidade

de Brookfield, aumento ou diminuição na viscosidade em respostas aos estresse do cisalhamento, características de fluxo, propriedades de gel tais como dureza, elasticidade, fluidez, textura, e os semelhantes, propriedades de espuma tais como estabilidade de espuma, densidade de espuma, capacidade para conter um pico, e os semelhantes, propriedades de suspensão tais como valor de rendimento, e propriedades de aerossol tais como capacidade para formar gotículas de aerossol quando dispensada a partir de dispensadores de aerossol de bombas com base em propelente ou mecânicas.

[00029] Aqui, assim como em outro lugar no relatório descritivo e reivindicações, os valores numéricos individuais (incluindo valores numéricos de átomos de carbono), ou limites, podem ser combinados para formar faixas adicionais não descritas e/ou não estabelecidas.

[00030] Os títulos aqui fornecidos servem para ilustrar, mas não para limitar a invenção de nenhum modo ou maneira.

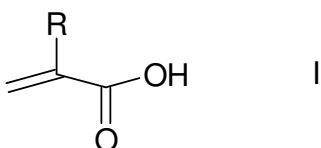
[00031] A preparação das composições de polímero de acordo com a invenção ocorre pela polimerização com precipitação. Na polimerização com precipitação, os monômeros usados são solúveis no meio de reação (solvente do monômero) mas o polímero correspondente não é. Os monômeros são polimerizados na presença de um polímero estabilizador estérico que é o produto da copolimerização de um monômero de vinil lactama e pelo menos um segundo monômero selecionado de um alquil éster de cadeia curta do ácido (met)acrílico ou amida, um alquil éster de cadeia longa do ácido (met)acrílico ou amida, e combinações dos mesmos. O polímero acrílico reticulado que se forma torna-se insolúvel sob as condições de polimerização selecionadas e precipita da mistura de reação. O processo de acordo com a invenção é caracterizado pelas propriedades vantajosas e leva às composições poliméricas com propriedades particularmente vantajosas. Um aumento indesejavelmente grande na viscosidade do meio de reação não resulta durante a reação de polimerização. A formação de depósito sobre as

superfícies do reator é mitigada e usualmente é evitada. O polímero precipitado da reação é facilmente isolável e seco para se obter um produto de polímero sólido na forma de pó. As composições de polímero sólido de acordo com a invenção são úteis como modificadores de reologia (especificamente como espessantes). As mucilagens do polímero neutralizado em água exibem transparência melhorada e/ou propriedades texturais melhoradas e/ou propriedades de dissolução melhoradas comparadas com mucilagens poliméricas com base nas composições poliméricas convencionalmente preparadas.

[00032] A composição monomérica polimerizável com radical livre da invenção compreende: (a) pelo menos um monômero que contém ácido carboxílico etenicamente insaturado ou anidrido dos mesmos; opcionalmente (b) pelo menos um monômero etenicamente insaturado diferente de (a) e também copolimerizável selecionado de pelo menos um alquil éster do ácido (met)acrílico, pelo menos uma (met)acrilamida, pelo menos um (met)acrilato de aminoalquila, pelo menos um composto de vinil éster, pelo menos um composto de vinil lactama, pelo menos um composto vinila aromático, e misturas dos mesmos; e opcionalmente (c) pelo menos um monômero reticulador que contém pelo menos dois grupos etenicamente insaturados.

#### Monômero (a)

[00033] Em um aspecto, os polímeros da invenção são homopolímeros ou copolímeros reticulados dos ácidos carboxílicos ou anidridos dos mesmos. O monômero do ácido carboxílico é selecionado de pelo menos um monômero do ácido monocarboxílico etenicamente insaturado que contém pelo menos um grupo carboxila em que a ligação dupla olefínica é polimerizável com radical livre. Os monômeros do ácido monocarboxílico etenicamente insaturados adequados são selecionados de um monômero representado pela fórmula I:

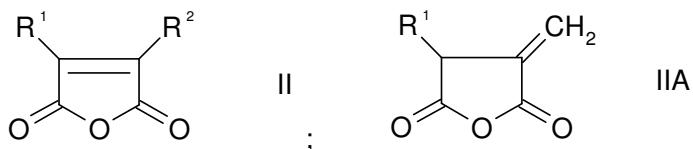


em que R é selecionado de hidrogênio, metila, etila, halo (por exemplo, bromo, cloro, flúor, iodo), ciano, cicloexila, fenila, benzila, tolila, e xilila. Em um aspecto R é hidrogênio ou metila.

[00034] Os monômeros representativos apresentados sob a estrutura I incluem, mas não são limitados a ácidos (met)acrílicos tipificados pelo ácido acrílico e ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido alfa-cloro acrílico, ácido alfa-ciano acrílico, e ácido alfa-fenil acrílico.

[00035] Como aqui usado, o termo “ácido carboxílico” inclui os ácidos policarboxílicos e seus anidridos ácidos, em que o grupo anidrido é formado pela eliminação de uma molécula de água de dois grupos carboxila localizados na mesma molécula de ácido carboxílico. Os ácidos policarboxílicos representativos incluem, mas não são limitados a ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracônico, ácido itacônico, e tricarbóxi etileno.

[00036] Os anidridos ácidos úteis aqui podem ser representados pelas fórmulas II e IIIA:



em que R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> são independentemente selecionados de hidrogênio, halógeno, ciano (-CN), grupos alquila, arila, alcarila, aralquila, e cicloalquila selecionados de metila, etila, propila, octila, decila, fenila, tolila, xilila, benzila, cicloexila, e os semelhantes. Os anidridos ácidos representativos incluem, mas não são limitados a anidrido maleico, itacônico, e citracônico.

[00037] Os semiésteres dos produtos de condensação dos ácidos dicarboxílicos e anidridos ácidos mencionados acima com alcanóis de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> são componentes adequados na composição monomérica polimerizável da invenção.

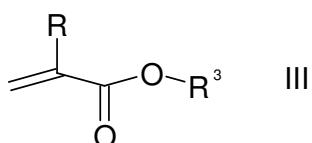
[00038] Em um outro aspecto, o monômero do ácido carboxílico é

selecionado de pelo menos um monômero do ácido carboxílico etenicamente insaturado selecionado de ácido aconítico, ácido mesacônico, ácido glutacônico, ácido crotônico, ácido beta-acrilóxi propiônico, ácido cinâmico, e ácido p-cloro cinâmico.

[00039] O monômero (a) também inclui os sais dos respectivos ácidos carboxílicos. Os sais típicos incluem os sais de sódio, potássio e amina. Os monômeros que contêm grupo carboxílico utilizados na mistura do monômero polimerizável pode ser pré-neutralizado com um agente de neutralização a um grau de neutralização que varia de 0,5 a cerca de 10% em um aspecto, de cerca de 1 a cerca de 5% em um outro aspecto, e de cerca de 1,5 a cerca de 3% em um outro aspecto.

#### Monômero (b)

[00040] Em um aspecto, os polímeros da invenção são copolímeros reticulados polimerizados a partir de uma composição monomérica que compreendem pelo menos um monômero do ácido carboxílico ou anidridos dos mesmos com pelo menos um outro monômero etenicamente insaturado diferente do monômero (a) mas também copolimerizável. Em um aspecto, o monômero (b) inclui, por exemplo, pelo menos um alquil éster C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> do ácido (met)acrílico representado pela fórmula III:



em que R é selecionado de hidrogênio, metila, etila, halo (por exemplo, bromo, cloro, flúor, iodo), ciano, cicloexila, fenila, benzila, tolila, e xilila; R<sup>3</sup> é selecionado de alquila linear e ramificado tendo de 1 a 30 átomos de carbono. A porção alquila pode ser substituída com um átomo de halógeno (por exemplo, bromo, cloro, flúor, e iodo) e alcóxi inferior (por exemplo, metóxi, etóxi, propóxi).

[00041] Em um aspecto, os alquil ésteres são selecionados de pelo menos um alquil éster C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> do ácido (met)acrílico, pelo menos um alquil

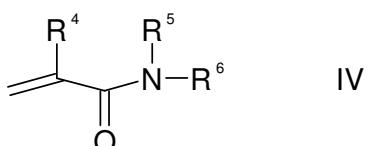
éster C<sub>10</sub> a C<sub>30</sub> do ácido (met)acrílico, e misturas dos mesmos.

[00042] Os alquil ésteres C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> do ácido (met)acrílico representativos que podem ser copolimerizados com pelo menos um dos monômeros que contêm ácido carboxílico ou anidridos dos mesmos são selecionados de (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)-acrilato de propila, (met)acrilato de isopropila, (met)acrilato de butila, (met)-acrilato de isobutila, (met)acrilato de hexila, (met)acrilato de heptila, (met)acrilato de octila, (met)acrilato de 2-etilexila, (met)acrilato de nonila, e os semelhantes.

[00043] Os alquil ésteres C<sub>10</sub> a C<sub>30</sub> do ácido (met)acrílico representativos que podem ser copolimerizados com pelo menos um dos monômeros que contêm ácido carboxílico ou anidridos dos mesmos são selecionados de (met)acrilato de decila, (met)acrilato de isodecila, (met)acrilato de laurila, (met)acrilato de cetila, (met)acrilato de estearila, (met)acrilato de beenila e (met)acrilato de melissila. As misturas de alquil ésteres C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> do ácido (met)acrílico e alquil ésteres C<sub>10</sub> a C<sub>30</sub> do ácido (met)acrílico podem ser polimerizados com pelo menos um dos monômeros carboxílicos (a).

[00044] Outros acrilatos copolimerizáveis incluem, por exemplo, os acrilatos de cianoalquila tais como acrilato de  $\alpha$ -cianometila, e os acrilatos de  $\alpha$ -,  $\beta$ -, e  $\gamma$ -cianopropila; alcoxiacrilatos tais como acrilato de metóxi etila; e haloacrilatos como acrilato de cloroetila; halatos de vinila tais como cloreto de vinila, cloreto de vinilideno e os semelhantes; e aromáticos de vinila tais como estireno, estireno de metila e cloroestireno.

[00045] Em um outro aspecto o monômero (b) inclui pelo menos um (met)acrilamida representado pela fórmula IV:

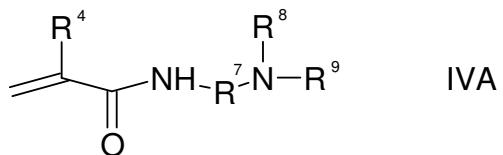


em que R<sup>4</sup> é selecionado de hidrogênio e metila; e R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>,

independentemente, são selecionados de hidrogênio e alquila C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> quando juntos com o átomo de nitrogênio ao qual eles são ligados formam um anel heterocíclico que contém de 3 a 5 átomos de carbono e, opcionalmente um heteroátomo selecionado de N, O, e S. As porções do anel heterocíclico representativas incluem, mas não são limitadas a, imidazolinila, oxazolinila, piperidinila, morfolinila, e tiazolidinila.

[00046] As (met)acrilamidas copolimerizáveis representativas incluem, por exemplo, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-(butil)(met)acrilamida, N-terc-butil(met)acrilamida, n-pentil(met)acrilamida, n-hexil(met)acrilamida, n-heptil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, piperidinil(met)acrilamida, morfolinil(met)acrilamida.

[00047] Em um outro aspecto, o monômero (b) é um N-alquila (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) amino alquila (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (met)acrilamida ou N,N-dialquila (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) amino alquila (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (met)acrilamida representado pela fórmula IVA:



em que R<sup>4</sup> é como definido acima; R<sup>7</sup> é alquíleno C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>; e R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, independentemente, são selecionados de hidrogênio e alquila C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

[00048] As N-alquila (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) amino alquila (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (met) acrilamidas copolimerizáveis representativas são selecionadas de, mas não são limitadas a, N-metilamino metil (met)acrilamida, N-metilamino etil (met)acrilamida, N-etylamino metil (met)acrilamida, N-etylamino etil (met)acrilamida, N-propilamino metil (met)acrilamida, N-propilamino etil (met)acrilamida, N-butilamino metil (met)acrilamida, N-butilamino etil (met)acrilamida, N-pentilamino metil (met)acrilamida, N-pentil-amino etil (met)acrilamida, N-metilamino etil (met)acrilamida, N-metilamino propila (met)acrilamida, N-etylamino etil (met)acrilamida, N-etylamino propila (met)acrilamida, N-

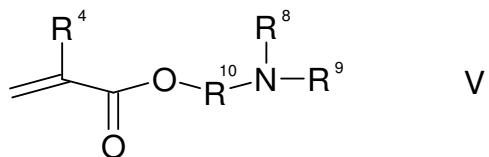
propilamino etil (met)acrilamida, N-propilamino propila (met)acrilamida, N-butilamino etil (met)acrilamida, N-butilamino propila (met)acrilamida, N-pentilamino etil (met)acrilamida, N-pentilamino propila (met)acrilamida, N-metilamino etil (met)acrilamida, N-metilamino butila (met)acrilamida, N-etilamino etil (met)acrilamida, N-etilamino butila (met)acrilamida, N-propilamino etil (met)acrilamida, N-propilamino butila (met)acrilamida, N-butilamino etil (met)acrilamida, N-butilamino butila acrilamida, N-pentilamino etil (met)acrilamida, e N-pentilamino butila (met)acrilamida.

[00049] As copolimerizáveis representativas N,N-dialquilamino-alquil (met)acrilamidas são selecionadas de, mas não são limitadas a, N,N-di-metilamino metil (met)acrilamida, N,N-di-metilamino etila (met) acrilamida, N,N-di-etilamino metila acrilamida, N,N-di-etilamino etila (met) acrilamida, N,N-di-propilamino metil (met)acrilamida, N,N-di-propilamino etil (met)acrilamida, N,N-di-butilamino metil (met)acrilamida, N,N-di-butilamino etil (met)acrilamida, N,N-di-pentilamino metil (met)acrilamida, N,N-di-pentilamino etil (met)acrilamida, N,N-di-metilamino propila (met)acrilamida, N,N-di-etilamino etil (met)acrilamida, N,N-di-metilamino propila (met)acrilamida, N,N-di-etilamino propila (met)acrilamida, N,N-di-propilamino etil (met)acrilamida, N,N-di-propilamino propila acrilamida, N,N-di-butilamino etil (met)acrilamida, N,N-di-butilamino propila (met)acrilamida, N,N-di-pentilamino etil (met)acrilamida, N,N-di-pentilamino propila (met)acrilamida, N,N-di-metilamino etila (met) acrilamida, N,N-di-metilamino butila (met)acrilamida, N,N-di-etilamino etil (met)acrilamida, N,N-di-etilamino butila (met)acrilamida, N,N-di-propilamino etil (met)acrilamida, N,N-di-propilamino butila (met)acrilamida, N,N-di-butilamino etil (met)acrilamida, N,N-di-butilamino butila (met)acrilamida, N,N-di-pentilamino etil (met)acrilamida, e N,N-di-pentilamino butila (met)acrilamida.

[00050] Em um outro aspecto, o monômero (b) inclui pelo menos um

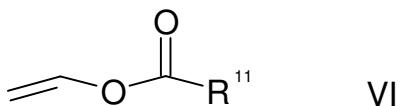
aminoalquil éster ou um semi éster de um ácido monocarboxílico etilenicamente insaturado ou anidridos que podem ser obtidos, por exemplo, pela esterificação dos ácidos carboxílicos monoetilenicamente insaturados, ácidos policarboxílicos ou anidridos descritos sob o monômero (a) com um álcool monoalquílico. Em um aspecto, o álcool monoalquílico contém uma porção alquíleno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> linear ou ramificada adequada entre terminal amino e porções de hidroxila. A porção amina pode ser um monoalquila C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> ou dialquila C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> amina. Em um aspecto, monômeros adequados são obtidos pela esterificação do ácido (met)-acrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacônico, ácido crotônico, ou anidrido maleico com o álcool de amino descrito acima.

[00051] Em um aspecto, o monômero (b) é um (met)acrilato de aminoalquila obtido pela esterificação do ácido (met)acrílico com um amino alanol para dar um monômero de (met)acrilato de aminoalquila representado pela fórmula V:



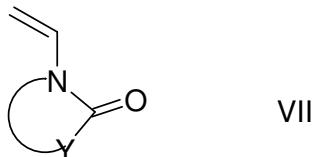
em que R<sup>4</sup>, R<sup>8</sup>, e R<sup>9</sup> são como definidos acima; e R<sup>10</sup> é uma porção de alquila linear, ramificada, ou ciclo que contém de 2 a 12 átomos de carbono. Os monômeros copolimerizáveis incluem, por exemplo, (met)acrilato de N-metilaminoetila, (met)acrilato de N-etilaminoetila, (met)acrilato de N-propilaminoetila, (met)acrilato de N-butilaminoetila, (met)acrilato de N-(t-butil)aminoetila, (met)acrilato de N,N-dimetilaminometila, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetila, (met)acrilato de N,N-dietilaminometila, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetila, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropila, (met)acrilato de N,N-dietilaminopropila, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoneopentila e (met)acrilato de N,N-dimetilaminocicloexila.

[00052] Em um outro aspecto, o monômero (b) é selecionado de um vinil éster de um ácido carboxílico alifático que contém de 1 a 22 átomos de carbono tais monômeros são representados pela fórmula VI:



em que  $\text{R}^{11}$  é um grupo alquila  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{22}$  linear ou ramificado. Os monômeros representativos sob a fórmula (V) incluem, mas não são limitados a acetato de vinila, propionato de vinila, butirato de vinila, isobutirato de vinila, valerato de vinila, hexanoato de vinila, 2-metil-hexanoato de vinil, 2-etilexanoato de vinila, iso-octanoato de vinila, nonanoato de vinila, neodecanoato de vinila, decanoato de vinila, versatato de vinila, laurato de vinila, palmitato de vinila, estearato de vinila, e beenato de vinila.

[00053] Em um outro aspecto, o monômero (b) é selecionado de uma vinil lactama representado pela fórmula VII:



em que  $\text{Y}$  é uma porção de alquíleno que contém de 3 a 7 átomos de carbono, em que cada átomo de carbono opcionalmente pode ser monossubstituído ou dissustituído com um grupo alquila que contém de 1 a 5 átomos de carbono. Os substituintes representativos incluem, mas não são limitados a metila, etila, propila, isopropila, butila, e pentila.

[00054] As N-vinil lactamas representativas incluem N-vinil-2-pirrolidona (N-vinil pirrolidona), N-(1-metila vinil) pirrolidona, N-vinil-2-piperidona, N-vinil-2-caprolactama, N-vinil-5-metil pirrolidona, N-vinil-3,3-dimetil pirrolidona, N-vinil-5-etyl pirrolidona, N-vinil-6-metila piperidona, N-vinil-2-caprolactama, N-vinil-3-metil-2-pirrolidona, N-vinil -3-metil-2-piperidona, N-vinil-3-metil-2-caprolactama, N-vinil-4-metil-2-pirrolidona, N-vinil-4-metil-2-caprolactama, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona, N-vinil-5-metil-

2-piperidona, N-vinil-5,5-dimetil-2-pirrolidona, N-vinil-3,3,5-trimetil-2-pirrolidona, N-vinil-5-metil-5-etil-2-pirrolidona, N-vinil-3,4,5-trimetil-3-etil-2-pirrolidona, N-vinil-6-metil-2-piperidona, N-vinil-6-etil-2-piperidona, N-vinil-3,5-dimetil-2-piperidona, N-vinil-4,4-dimetil-2-piperidona, N-vinil-7-metil-2-caprolactama, N-vinil-7-etil-2-caprolactama, N-vinil-3,5-dimetil-2-caprolactama, N-vinil-4,6-dimetil-2-caprolactama, e N-vinil-3,5,7-trimetil-2-caprolactama.

[00055] Em um outro aspecto, o monômero (b) é selecionado dos compostos vinila aromáticos tais como estireno, estireno de metila e cloroestireno.

#### Monômero reticulador (c)

[00056] O monômero reticulador (c) opcional é um composto tendo duas ou mais ligações duplas etenicamente insaturadas, não conjugadas. Os componentes do monômero reticulado poli-insaturado exemplares incluem compostos de di(met)acrilato tais como di(met)acrilato de etileno glicol, di(met)acrilato de polietileno glicol, di(met)acrilato de trietileno glicol, di(met)acrilato de 1,3-butileno glicol, di(met)acrilato de 1,6-butileno glicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de neopentil glicol, di(met)acrilato de 1,9-nonanodiol, 2,2'-bis(4-(acríloxi-propiloxifenil)propano, e 2,2'-bis(4-(acrilonidietóxi-fenil)propano; compostos de tri(met)acrilato tais como, tri(met)acrilato de trimetilol-propano, tri(met)acrilato de trimetiloletano, e tri(met)acrilato de tetrametilolmetano; compostos de tetra(met)acrilato tais como tetra-(met)acrilato de ditrimetilolpropano, tetra(met)acrilato de tetrametilolmetano, e tetra-(met)acrilato de pentaeritritol; compostos de hexa(met)acrilato tais como hexa(met)acrilato de dipentaeritritol; compostos de alila tais como (met)acrilato de alila, ftalato de dialila, itaconato de dialila, fumarato de dialila, e maleato de dialila; polialil éteres de sacarose tendo de 2 a 8 grupos alila por molécula, os polialil éteres de pentaeritritol tais como dialil éter de pentaeritritol, trialil éter de

pentaeritritol, e tetralil éter de pentaeritritol, e combinações dos mesmos; polialil éteres de trimetilolpropano tais como dialil éter de trimetilolpropano, trialil éter de trimetilolpropano, e combinações dos mesmos. Outros compostos poli-insaturados adequados incluem divinil glicol, divinil benzeno, e metilenobis-acrilamida.

[00057] Quando homopolímeros preparados a partir do monômero que contém ácido carboxílico etilenicamente insaturados ou anidrido são considerados, a quantidade do monômero (a) na mistura do monômero polimerizável varia de cerca de 95 a cerca de 99,99% em peso, e a quantidade do monômero reticulador opcional (c) varia de cerca de 0,01 a cerca de 5% em peso com base no peso total dos monômeros na mistura do monômero polimerizável. Em um outro aspecto, a quantidade do monômero reticulador opcional (c) na mistura do monômero polimerizável pode variar de cerca de 0,05 a cerca de 4% em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 3,5% em peso, e de cerca de 1 a cerca de 2,5% em peso com o equilíbrio feito pelo monômero que contém ácido carboxílico etilenicamente insaturado (a) até o total de 100% em peso.

[00058] Quando copolímeros preparados a partir do monômero que contém ácido carboxílico etilenicamente insaturado ou anidrido são considerados, a quantidade do monômero (a) na mistura do monômero polimerizável varia de cerca de 60 a cerca de 99% em peso, a quantidade do monômero copolimerizável (b) que é diferente do monômero (a) varia de cerca de 1 a cerca de 40% em peso, e a quantidade do monômero reticulador opcional (c) varia de cerca de 0,01 a cerca de 5% em peso com base no peso total dos monômeros na mistura do monômero polimerizável. Em um outro aspecto, a quantidade do monômero reticulador opcional (c) na mistura do monômero polimerizável pode variar de cerca de 0,05 a cerca de 4% em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 3,5% em peso, e de cerca de 1 a cerca de 2,5% em peso com o equilíbrio feito pelo monômero que contém ácido carboxílico

etilenicamente insaturado (a) e/ou a quantidade do monômero copolimerizável (b) que é diferente do monômero (a) até o total de 100% em peso.

[00059] Em um outro aspecto, a mistura do monômero polimerizável compreende de cerca de 70 a cerca de 97% em peso do monômero que contém ácido carboxílico etilenicamente insaturado ou anidrido (a), de cerca de 3 a cerca de 30% em peso do monômero copolimerizável (b) que é diferente do monômero (a), e de cerca de 0,01 a cerca de 5% em peso do monômero reticulador (c) opcional com base no peso total dos monômeros na mistura do monômero polimerizável. Em um outro aspecto, a quantidade do monômero reticulador opcional (c) na mistura do monômero polimerizável pode variar de cerca de 0,05 a cerca de 4% em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 3,5% em peso, e de cerca de 1 a cerca de 2,5% em peso com o equilíbrio feito pelo monômero que contém ácido carboxílico etilenicamente insaturado (a) e/ou a quantidade do monômero copolimerizável (b) que é diferente do monômero (a) até o total de 100% em peso.

[00060] Em um outro aspecto, a composição monomérica polimerizável compreende: (a) de cerca de 60 a cerca de 99% em peso ácido (met)acrílico, (b) de cerca de 1 a cerca de 40% em peso de pelo menos um monômero selecionado de um alquil éster C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> do ácido (met)acrílico, e (c) de cerca de 0,01 a cerca de 5% em peso de um monômero reticulador opcional. Em um outro aspecto, a quantidade do monômero reticulador opcional (c) na mistura do monômero polimerizável pode variar de cerca de 0,05 a cerca de 4% em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 3,5% em peso, e de cerca de 1 a cerca de 2,5% em peso com o equilíbrio feito por pelo menos um monômero selecionado de um alquil éster C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> do ácido (met)acrílico até o total de 100% em peso. Neste aspecto, a composição monomérica polimerizável pode compreender adicionalmente de 0 a 10% em peso do monômero (b) selecionado de pelo menos uma (met)acrilamida, pelo menos um (met)acrilato de aminoalquila, pelo menos um composto de vinil éster,

pelo menos um composto de vinil lactama, pelo menos um composto de vinila aromático, e misturas dos mesmos.

[00061] Em um outro aspecto, a composição monomérica polimerizável comprehende: (a) de cerca de 70 a cerca de 97% em peso do ácido (met)acrílico, (b) de cerca de 3 a cerca de 30% em peso de pelo menos um monômero selecionado de um alquil éster C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> do ácido (met)acrílico, e (c) de cerca de 0,01 a cerca de 5% em peso de um monômero reticulador. Em um outro aspecto, a quantidade do monômero reticulador (c) na mistura do monômero polimerizável pode variar de cerca de 0,05 a cerca de 4% em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 3,5% em peso, e de cerca de 1 a cerca de 2,5% em peso com o equilíbrio feito por pelo menos um monômero selecionado de um alquil éster C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> do ácido (met)acrílico até o total de 100% em peso. Neste aspecto, a composição monomérica polimerizável pode compreender adicionalmente de 0 a 10% em peso do monômero (b) selecionado de pelo menos uma (met)acrilamida, pelo menos um (met)acrilato de aminoalquila, pelo menos um composto de vinil éster, pelo menos um composto de vinil lactama, pelo menos um composto de vinila aromático, e misturas dos mesmos.

[00062] Nos aspectos anteriores da invenção em que a mistura do monômero polimerizável comprehende o ácido (met)acrílico (monômero (a)) e um alquil éster C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> do ácido (met)acrílico (monômero (b)), o monômero (b) é selecionado de pelo menos um alquil éster C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> do ácido (met)acrílico, pelo menos um alquil éster C<sub>10</sub> a C<sub>30</sub> do ácido (met)acrílico, e misturas dos mesmos. Em um aspecto de pelo menos um alquil éster C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> do ácido (met)acrílico é selecionado de (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de propila, (met)acrilato de isopropila, (met)acrilato de butila, (met)acrilato de isobutila, (met)acrilato de hexila, (met)acrilato de heptila, (met)acrilato de octila, (met)acrilato de 2-etilexila, (met)acrilato de nonila, e de pelo menos um alquil éster C<sub>10</sub> a C<sub>30</sub> do ácido (met)acrílico é selecionado de (met)acrilato de decila, (met)acrilato de isodecila, (met)acrilato de laurila,

(met)acrilato de cetila, (met)acrilato de estearila, (met)acrilato de beenila, e (met)acrilato de melissila.

[00063] Como uma pessoa de habilidade comum na técnica facilmente reconhecerá as quantidades do monômero (a), o monômero (b), e monômero (c) aqui apresentados serão selecionados das faixas descritas tal que a soma de cada um dos componentes de monômero nas composições de monômeros polimerizáveis é igual a 100% em peso da mistura do monômero polimerizável.

#### Polímero estabilizador

[00064] A presente invenção fornece substâncias poliméricas como estabilizadores para as dispersões de polímeros em meio orgânico. Em um aspecto, o estabilizador polimérico é um copolímero linear não iônico que é destituído das porções de óxido de etileno. O copolímero é preparado pela polimerização em solução em um solvente orgânico de uma mistura de monômero que compreende pelo menos um monômero selecionado de pelo menos um alquil éster do ácido (met)acrílico e/ou pelo menos uma (met)acrilamida substituída por N-alquila selecionada da fórmula VIII:



em que  $\text{R}^{13}$  é selecionado de hidrogênio e metila,  $\text{R}^{14}$  é selecionado de um grupo alquila linear ou ramificado que contém de 1 a 30 átomos de carbono, e X representa O ou NH.

[00065] Em um aspecto, o estabilizador copolimérico é preparado a partir de uma mistura de monômero que compreende pelo menos uma N-vinil lactama e pelo menos um (met)acrilato de alquila e/ou pelo menos uma (met)acrilamida substituída por N-alquila da fórmula VIII, em que  $\text{R}^{14}$  é selecionado de uma porção de alquila de cadeia curta, uma porção de alquila de cadeia longa, e misturas dos mesmos. Por porção de alquila de “cadeia curta” é intencionado um grupo alquila linear ou ramificado que contém de 1 a 9 átomos de carbono em um aspecto, de 1 a 7 átomos de carbono em um outro aspecto, de 2 a 5 átomos de carbono em um outro aspecto. Pela porção

de alquila de “cadeia longa” é intencionado um grupo alquila linear ou ramificado que contém de 10 a 30 átomos de carbono em um aspecto e de 10 a 22 átomos de carbono em um outro aspecto, e de 12 a 18 átomos de carbono no outro aspecto.

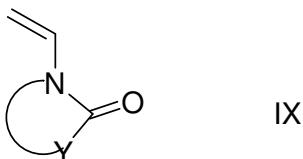
[00066] Os grupos alquila de cadeia curta adequados incluem, mas não são limitados a, metila, etila, propila, isopropila, n-butila, 2-butila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, 1-metilbutila, 2-metilbutila, 3-metilbutila, 1,2-dimetilpropila, 1,1-dimetilpropila, 2,2-dimetilpropila, 1-etilpropila, n-hexila, 1-metilpentila, 2-metilpentila, 3-metilpentila, 4-metilpentila, 1,2-dimetilbutila, 1,3-dimetilbutila, 2,3-dimetilbutila, 1,1-dimetilbutila, 2,2-dimetilbutila, 3,3-dimetilbutila, 1,1,2-trimetilpropila, 1,2,2-trimetilpropila, 1-etilbutila, 2-etilbutila, 1-etil-2-metilpropila, n-heptila, 2-heptila, 3-heptila, 2-etilpentila, 2-etilexila, 1-propilbutila, n-octila, e n-nonila.

[00067] Os grupos alquila de cadeia longa adequados incluem, mas não são limitados a, n-decila, isodecila, n-undecila, n-dodecila (laurila), n-tridecila, n-tetradecila (miristila), n-pentadecila, n-hexadecila (cetila), n-heptadecila, n-octadecila (estearila), isostearila, n-nonadecila, araquinila, heneicosila, beenila, lignocerila, cerila, montanila, e melissinila.

[00068] Em um outro aspecto, o grupo alquila dos alquil ésteres do ácido (met)acrílico pode ser derivado a partir de um álcool de Guerbet representado pela fórmula  $(R')(R'')CHCH_2OH$ , em que R' é selecionado de uma porção representada pelo radical  $CH_3(CH_2)_x-$  e R'' é selecionado de uma porção representada pelo radical  $CH_3(CH_2)_y-$ , e y é um número inteiro que varia de 5 a 19, e x é um número inteiro que varia de 3 a 17 submetido à condição de que  $x = y + 2$ . O álcool de Guerbet pode ser reagido com o ácido (met)acrílico sob condições de esterificação adequadas conhecidas na técnica. O álcool de Guerbets que contém de 12 a 32 átomos de carbono é comercialmente disponíveis sob a marca Isofol® da Sasol North America Inc.

[00069] As N-vinil lactamas respectivas que contêm de 5 a 9 átomos na

porção do anel de lactama, em que os átomos de carbono do anel opcionalmente podem ser substituídos por um ou mais grupos alquila inferiores tais como metila, etila ou propila. Em um aspecto, a N-vinil lactama pode ser representada pela fórmula IX:



em que Y é uma porção de alquíleno que contém de 3 a 7 átomos de carbono, em que cada átomo de carbono opcionalmente pode ser monossubstituído ou dissustituído com um grupo alquila que contém de 1 a 5 átomos de carbono. Os substituintes representativos incluem, mas não são limitados a metila, etila, propila, isopropila, butila, e pentila.

[00070] As N-vinil lactamas respectivas incluem N-vinil-2-pirrolidona (N-vinil pirrolidona), N-(1-metila vinil) pirrolidona, N-vinil-2-piperidona, N-vinil-2-caprolactama, N-vinil-5-metil pirrolidona, N-vinil-3,3-dimetil pirrolidona, N-vinil-5-etil pirrolidona, N-vinil-6-metil piperidona, N-vinil-2-caprolactama, N-vinil-3-metil-2-pirrolidona, N-vinil-3-metil-2-piperidona, N-vinil-3-metil-2-caprolactama, N-vinil-4-metil-2-pirrolidona, N-vinil-4-metil-2-caprolactama, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona, N-vinil-5-metil-2-piperidona, N-vinil-5,5-dimetil-2-pirrolidona, N-vinil-3,3,5-trimetil-2-pirrolidona, N-vinil-5-metil-5-etil-2-pirrolidona, N-vinil-3,4,5-trimetil-3-etil-2-pirrolidona, N-vinil-6-metil-2-piperidona, N-vinil-6-etil-2-piperidona, N-vinil-3,5-dimetil-2-piperidona, N-vinil-4,4-dimetil-2-piperidona, N-vinil-7-metil-2-caprolactama, N-vinil-7-etil-2-caprolactama, N-vinil-3,5-dimetil-2-caprolactama, N-vinil-4,6-dimetil-2-caprolactama, e N-vinil-3, 5,7-trimetil-2-caprolactama.

[00071] A quantidade de pelo menos uma N-vinil lactama varia de cerca de 32 a cerca de 82% em mol e a quantidade de pelo menos um (met)acrilato de alquila e/ou de pelo menos uma (met)acrilamida substituída

por N-alquila varia de cerca de 68 a cerca de 18% em mol com base na quantidade total molar dos monômeros na mistura do monômero. Em um outro aspecto, a quantidade de pelo menos uma N-vinil lactama varia de cerca de 38 a cerca de 72% em mol e de pelo menos um (met)acrilato de alquila e/ou de pelo menos uma (met)acrilamida substituída por N-alquila varia de cerca de 62 a cerca de 28% em mol, e em um outro aspecto, a quantidade de pelo menos uma N-vinil lactama varia de cerca de 55 a cerca de 70% em mol, e de pelo menos um (met)acrilato de alquila e/ou de pelo menos uma (met)acrilamida substituída por N-alquila varia de cerca de 45 a cerca de 30% em mol com base na quantidade total molar dos monômeros na mistura do monômero. Quando alquil ésteres de cadeia longa do ácido (met)acrílico e/ou (met)acrilamidas substituídas por N-alquila de cadeias longas estão presentes na mistura do monômero, a razão molar dos alquil ésteres de cadeia longa do ácido (met)acrílico e/ou (met)acrilamidas substituídas por N-alquila de cadeia longa para N-vinil lactama é  $\geq 0,11$  em um aspecto, de 0,2 a 2 em um outro aspecto, de 0,3 a 1,6 em um outro aspecto, e de 0,4 a 0,75 adicionalmente em um outro aspecto.

[00072] Em um aspecto, o polímero estabilizador é preparado pela polimerização de uma mistura de monômero que compreende N-vinil pirrolidona e uma mistura de e alquil ésteres de cadeia curta e longa do ácido (met)acrílico e/ou uma mistura de (met)acrilamidas substituídas por N-alquila de cadeias curtas e longas, em que a quantidade do N-vinil pirrolidona presente na mistura do monômero varia de cerca de 32 a cerca de 82% em mol e a quantidade de alquil ésteres de cadeia curta e cadeia longa do ácido (met)acrílico e/ou (met)acrilamidas substituídas por N-alquila de cadeia curta e cadeia longa presentes na mistura do monômero varia de cerca de 68 a cerca de 18% em mol com base na quantidade total molar dos monômeros na mistura do monômero. Em um aspecto, a quantidade do N-vinil pirrolidona presente na mistura do monômero varia de cerca de 38 a cerca de 72% em

mol e a quantidade dos alquil ésteres de cadeia curta e cadeia longa do ácido (met)acrílico e/ou (met)acrilamidas substituídas por N-alquila de cadeia curta e cadeia longa presentes na mistura do monômero variam de cerca de 62 a cerca de 28% em mol com base na quantidade total molar dos monômeros na mistura do monômero. Em um aspecto a quantidade do N-vinil pirrolidona presente na mistura do monômero varia de cerca de 55 a cerca de 70% em mol e a quantidade de alquil ésteres de cadeia curta e cadeia longa do ácido (met)acrílico e/ou (met)acrilamidas substituídas por N-alquila de cadeia curta e cadeia longa presente na mistura do monômero varia de cerca de 45 a cerca de 30% em mol com base na quantidade total molar dos monômeros na mistura do monômero. A razão molar dos alquil ésteres de cadeia longa do ácido (met)acrílico e/ou (met)acrilamidas substituídas por N-alquila de cadeia longa para N-vinil pirrolidona na mistura do monômero é  $\geq 0,11$  em um aspecto, de cerca de 0,2 a cerca de 2 em um outro aspecto, de cerca de 0,3 a cerca de 1,6 em um outro aspecto, e de cerca de 0,4 a cerca de 0,75 adicionalmente em um outro aspecto.

[00073] Em um aspecto, o alquil éster de cadeia curta do ácido (met)acrílico é selecionado de (met)acrilato de etila, (met)acrilato de propila, (met)acrilato de butila, e misturas dos mesmos. Em um aspecto, o alquil éster de cadeia curta é selecionado de acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de propila, metacrilato de propila, acrilato de isopropila, metacrilato de isopropila, acrilato de butila, metacrilato de butila, e misturas dos mesmos.

[00074] Em um aspecto, a (met)acrilamida substituída por N-alquila de cadeia curta é selecionada de (met)acrilamida de N-metila, (met)- acrilamida de N-etila, (met)acrilamida de N-propila, N-butila (met)- acrilamida, (met)acrilamida de N-terc-butila, (met)acrilamida de N- pentila, (met)acrilamida de N-hexila, (met)acrilamida de N-heptila, (met)- acrilamida de N-nonila, e misturas dos mesmos.

[00075] Em um aspecto, as misturas dos monômeros do alquil éster de

cadeia curta do ácido (met)acrílico e monômeros de (met)acrilamida substituída por N-alquila de cadeia curta mencionados acima podem ser utilizadas.

[00076] Em um aspecto, o alquil éster de cadeia longa do ácido (met)acrílico é selecionado de (met)acrilato de laurila, (met)acrilato de cetila, (met)acrilato de estearila, e (met)acrilato de beenila, e misturas dos mesmos. Em um aspecto o alquil éster de cadeia longa é selecionado de acrilato de laurila, metacrilato de laurila, acrilato de cetila, metacrilato de cetila, acrilato de estearila, metacrilato de estearila, e misturas dos mesmos.

[00077] Em um aspecto, as (met)acrilamidas substituídas por N-alquila de cadeia longa são selecionadas de (met)acrilamida de N-decila, (met)acrilamida de N-undecila, (met)acrilamida de N-dodecila, (met)acrilamida de N-tetradecila, (met)acrilamida de N-hexadecila, (met)acrilamida de N-octadecila, (met)acrilamida de N-isoestearila, (met)acrilamida de N-araquidila, (met)acrilamida de N-docosanila, e misturas dos mesmos.

[00078] Em um aspecto, as misturas dos monômeros do alquil éster de cadeia longa do ácido (met)acrílico e monômeros de (met)acrilamidas substituídas por N-alquila de cadeia longa mencionados acima pode ser utilizado.

[00079] Em um aspecto, o estabilizador polimérico é preparado pela polimerização em um solvente orgânico de uma mistura de monômero que compreende N-vinil pirrolidona, acrilato de butila, e um acrilato de etila de cadeia longa selecionado de metacrilato de laurila, metacrilato de miristila, metacrilato de cetila, metacrilato de estearila, isometacrilato de estearila, metacrilato de beenila, e misturas dos mesmos.

#### Preparação do Polímero Estabilizador

[00080] Em um aspecto, o componente do polímero estabilizador da invenção é preparado pela polimerização em solução de radical livre convencional dos constituintes monoméricos previamente descritos. Os monômeros são primeiro dissolvidos em um solvente orgânico e subsequentemente polimerizados utilizando um iniciador de radical livre

adequado que pode ser térmica ou fotoquimicamente ativado. Os iniciadores para a reação de polimerização de radical livre que podem ser usados são os compostos de peróxidos e hidroperóxidos orgânicos e/ou azo habitualmente usados para este propósito. Os sistemas iniciadores de redóx também podem ser utilizados. Os iniciadores podem ser usados em quantidades de até 15% em peso em um aspecto, de 0,01 a 10% em peso em um outro aspecto, e de 0,2 a 5% em peso em um outro aspecto, com base no peso total dos monômeros a serem polimerizados. Para os iniciadores que contêm de dois ou mais constituintes (por exemplo, no caso dos sistemas iniciadores de redóx), os pesos dados acima referem-se à soma dos componentes iniciadores.

[00081] Os iniciadores exemplares são, mas não são limitados a, peróxido de hidrogênio, peróxido de diacetila, peróxido de di-terc-butila, peróxido de diamila, peróxido de dioctanoíla, peróxido de didecanoíla, peróxido de dilauroíla, peróxido de dibenzoíla, peróxido de bis(o-tolila), peróxido de succinila, peróxido de metil etil cetona, peróxido de di-terc-butila, hidroperóxido de acetilacetona, peróxido de di(n-propila), peroxidicarbonato de di(iso-propila), peroxidicarbonato de di(sec-butila), peroxidicarbonato de di-(2-etilexila), peroxidicarbonato de di(cicloexila), peroxidicarbonato de di(cetila), peroxidicarbonato de butila, peracetato de terc-butila, permaleinato de terc-butila, perisobutirato de terc-butila, perpivalato de terc-butila, peroctoato de terc-butila, perneodecanoato de terc-butila, perbenzoato de terc-butila, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de terc-butila, perneodecanoato de terc-amila, perpivalato de terc-butila, perpivalato de terc-butila, perbenzoato de terc-butila, peróxi-2-etilexanoato e peroxidicarbamato de di-isopropila; também peroxodissulfato de lítio, sódio, potássio e amônio, 2,2'-azobisiso-butironitrila, 2,2'-azobis -(2-metilbutironitrila), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)]propionamida, 1,1'-azobis(1-cicloexanocarbonitrila), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvalero-nitrila), dicloridreto de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutiroamidino), e dicloridreto

de 2,2'-azobis(2-amidinopropano); e misturas dos mesmos. Em um aspecto, o iniciador é selecionado de peroxidicarbonato de di-(2-etilexila), peróxido de dilauroíla, e misturas dos mesmos.

[00082] Os sistemas iniciadores de redox compreendem pelo menos um oxidante, no geral um composto de peróxido e pelo menos um composto redutor, por exemplo, um composto redutor de enxofre, selecionado de bissulfitos, sulfitos, tiosulfatos, ditionitos, tetrationatos de sais de metais alcalinos ou amônio dos mesmos ou um agente redutor orgânico, tal como benzoína, dimetilanilina, ácido ascórbico, hidroximetanossulfonatos, e adutos de bissulfito em cetonas, tais como, por exemplo, o aduto de acetona-bissulfito.

[00083] O solvente usado no processo de polimerização em solução incluem solventes líquidos de hidrocarboneto e solventes líquidos orgânicos que formam uma solução com os monômeros e os polímeros preparados a partir dos mesmos. Os respectivos solventes de hidrocarboneto incluem, mas não são limitados a, hidrocarbonetos aromáticos e substituídos aromáticos tais como benzeno, etilbenzeno, tolueno, xileno ou os semelhantes; hidrocarbonetos alifáticos substituídos ou não substituídos, de cadeia reta ou ramificada saturados de 5 ou mais átomos de carbono, tais como pentanos, hexanos, heptanos, octanos, e os semelhantes; hidrocarbonetos alicíclicos saturados ou alicíclicos substituídos tendo de 5 a 8 átomos de carbono, tais como cicloalcanos selecionados de ciclopentano, cicloexano, cicloheptano, e ciclooctano, e os semelhantes; hidrocarbonetos clorados tais como cloreto de metileno, clorofórmio, dicloreto de etileno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, e os semelhantes.

[00084] Os respectivos solventes orgânicos incluem, mas não são limitados a, alquil ésteres tais como acetato de metila, acetato de etila, acetato de propila, acetato de isopropila, acetato de butila, e propionato de butila; cetonas tais como metil etil cetona e cicloexanona, e os semelhantes.

[00085] As misturas do(s) solvente(s) de hidrocarboneto e dos(s)

solvente(s) orgânico(s) podem ser utilizadas no meio de polimerização. O sistema de solvente misto pode ser pré-misturado e o meio de reação misturado pode ser usado na reação de polimerização. O(s) solvente(s) de hidrocarboneto e o(s) solvente(s) orgânico(s) também pode(m) ser adicionado(s) separadamente à mistura de reação e a reação de polimerização pode ser realizada depois disso. Se os componentes do meio de reação são pré-misturados ou são adicionados separadamente a uma mistura de reação é irrelevante contanto que a reação de polimerização seja realizada na presença de pelo menos um solvente orgânico e pelo menos um solvente de hidrocarboneto.

[00086] A quantidade do solvente de hidrocarboneto, solvente orgânico ou solvente de hidrocarboneto/orgânico misto normalmente será em excesso do monômero ou monômeros a serem polimerizados, e a proporção pode variar de pelo menos 1% em peso de monômeros e 99% em peso de solvente a 50% de monômeros e 50% de solvente. A quantidade do solvente usado no meio de polimerização pode variar de cerca de 50 a cerca de 99% em peso em um aspecto, de cerca de 55 a cerca de 90% em peso em um outro aspecto, e de cerca de 60 a cerca de 70% em peso em um outro aspecto, com base no peso total dos monômeros a serem polimerizados e solvente.

[00087] Nos sistemas de solvente de hidrocarboneto/orgânico mistos, a razão em peso relativa de pelo menos um solvente de hidrocarboneto para pelo menos um solvente orgânico pode estar na faixa de cerca de 95/5 a cerca de 5/95 em um aspecto, de cerca de 80/20 a cerca de 20/80 em um outro aspecto, e de cerca de 70/30 a cerca de 30/70 em um outro aspecto. Em um aspecto, o sistema de solvente de hidrocarboneto/orgânico misto compreende um cicloalcano e um alquil éster. Em um aspecto, o sistema de solvente misto compreende cicloexano e acetato de etila.

[00088] Os monômeros são dissolvidos no sistema de solvente desejado e subsequentemente polimerizados utilizando um iniciador de

radical livre. A polimerização do monômero no meio de reação é usualmente realizada em um vaso fechado em uma atmosfera inerte e sob pressão atmosférica, embora a mesma possa se processar sob pressão reduzida ou elevada, ou em um vaso aberto sob refluxo na pressão atmosférica sob uma camada gasosa inerte. A temperatura da polimerização pode ser variada entre cerca de 0 e cerca de 100 °C em um aspecto, de cerca de 40 a cerca de 85 °C em um outro aspecto, de cerca de 45 a cerca de 60 °C em um outro aspecto, e de cerca de 70 a cerca de 80 °C adicionalmente em um outro aspecto, dependendo do tipo de iniciador selecionado.

[00089] Para se obter um produto de polímero com baixo teor de monômero residual, a etapa de polimerização inicial pode ser seguido por uma etapa de polimerização subsequente. A etapa de polimerização subsequente pode ocorrer na presença do mesmo sistema de iniciador como utilizado na polimerização inicial ou um sistema de iniciador diferente pode ser adicionado. A etapa de polimerização subsequente pode ser realizada na mesma temperatura como a polimerização inicial ou em uma temperatura mais alta. O(s) iniciador(es) será(ão) suficientemente decomposto(s) a seguir do seu uso no direcionamento da polimerização adicional de modo que pouco ou nenhum material indesejável esteja presente no produto de solução de polímero. Os teor de sólidos totais (polímero ativo) da solução de polímero pode variar de cerca de 25 a cerca de 35% em peso em um aspecto, de cerca de 28 a cerca de 33% em peso em um outro aspecto, e de cerca de 30% em peso em um outro aspecto, com base no peso de polímero e solvente.

[00090] Os estabilizadores são copolímeros aleatórios lineares tendo um peso molecular médio ponderado que varia de cerca de 5.000 a cerca de 100.000 Dalton em um aspecto, de cerca de 7.000 a cerca de 50.000 Dalton em um outro aspecto, e de cerca de 10.000 a cerca de 30.000 Dalton em um outro aspecto. O peso molecular médio ponderado aqui mencionado pode ser determinado pela cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando um padrão de poliestireno.

## Preparação de Polímeros que Contêm Grupo Carboxila

[00091] Em um aspecto, os homopolímeros e copolímeros que contêm grupo carboxila reticulado da presente invenção são preparados pela polimerização de precipitação de radical livre convencional de uma mistura de monômero que compreende: (a) pelo menos um monômero que contém ácido carboxílico etilicamente insaturado ou anidrido do mesmo; opcionalmente (b) pelo menos um monômero etilicamente insaturado diferente de (a) e também copolimerizável selecionado de pelo menos um alquil éster do ácido (met)acrílico, pelo menos uma (met)acrilamida, pelo menos um (met)acrilato de aminoalquila, pelo menos um composto de vinil éster, pelo menos um composto de éter vinílico, pelo menos um composto vinila aromático, e misturas dos mesmos; e (c) pelo menos um monômero reticulador que contém pelo menos dois grupos etilicamente insaturados. Os monômeros são primeiro dissolvidos em um solvente orgânico (os monômeros são solúveis no solvente, mas o polímero correspondente não é) junto com o polímero estabilizador e subsequentemente polimerizados na presença do polímero estabilizador utilizando um iniciador de radical livre adequado. O polímero estabilizador pode ser usado sozinho ou em combinação com outros polímeros estabilizadores conhecidos na técnica da polimerização por dispersão ou precipitação. A quantidade do polímero estabilizador utilizado no processo de polimerização da invenção varia de cerca de 2 partes em peso a cerca de 10 partes em peso por 100 partes em peso de monômero total em um aspecto, de cerca de 3 partes em peso a cerca de 8 partes em peso em um outro aspecto, e de cerca de 4 partes em peso a cerca de 6 partes em peso em um outro aspecto. Quando da utilização de uma combinação de polímeros estabilizadores, os pesos dados acima referem-se à soma dos componentes estabilizadores.

[00092] Os iniciadores para a polimerização de radical livre dos monômeros que contêm grupo carboxílico e monômeros copolimerizáveis

opcionais debatidos acima são os compostos de peróxidos e hidroperóxidos orgânicos e/ou azo habituais utilizados para este propósito. Os sistemas iniciadores de redox também podem ser utilizados. Os iniciadores podem ser usados em quantidades de até 15% em peso em um aspecto, de 0,01 a 10% em peso em um outro aspecto, e de 0,2 a 5% em peso em um outro aspecto, com base no peso total dos monômeros a serem polimerizados. Para os iniciadores que contêm dois ou mais constituintes (por exemplo, no caso dos sistemas iniciadores de redox), os pesos dados acima referem-se à soma dos componentes iniciadores.

[00093] Os iniciadores exemplares são, mas não são limitados a, peróxido de hidrogênio, peróxido de diacetila, peróxido de di-terc-butila, peróxido de diamila, peróxido de dioctanoíla, peróxido de didecanoíla, peróxido de dilauroíla, peróxido de dibenzoíla, peróxido de bis(o-tolila), peróxido de succinila, peróxido de metil etil cetona, hidroperóxido de di-terc-butila, peróxido de acetilacetona, peroxidicarbonato de di(n-propila), peroxidicarbonato de di(iso-propila), peroxidicarbonato de di(sec-butila), peroxidicarbonato de di-(2-etylhexila), peroxidicarbonato de di(cicloexila), peroxidicarbonato de di(cetila), peracetato de butila, permaleinato de terc-butila, perisobutirato de terc-butila, perpivalato de terc-butila, peroctoato de terc-butila, perneodecanoato de terc-butila, perbenzoato de terc-butila, hidroperóxido de terc-butila, hidroperóxido de cumeno, perneodecanoato de terc-butila, perpivalato de terc-amila, perpivalato de terc-butila, perbenzoato de terc-butila, peróxi-2-etylhexanoato de terc-butila e peroxidicarbamato de diisopropila; também peroxodisulfato de lítio, sódio, potássio e amônio, 2,2'-azobisisobutironitrila, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)]propionamida, 1,1'-azobis(1-cicloexanocarbo-nitrila), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrila), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutiroamidino)dicloridreto, e 2,2'-azobis(2-amidino-propano) dicloridreto; e misturas dos mesmos. Em um aspecto, o iniciador é

selecionado de di-(2-etilhexil)peroxidicarbonato, peróxido de dilauroíla, e misturas dos mesmos.

[00094] Os sistemas iniciadores de redox compreendem pelo menos um oxidante, no geral um composto de peróxido e pelo menos um composto redutor, por exemplo, um composto redutor de enxofre, selecionado de bissulfitos, sulfitos, tiossulfatos, ditionitos, tetrationatos de sais de metais alcalinos ou amônio dos mesmos ou um agente redutor orgânico, tais como benzoína, dimetilanilina, ácido ascórbico, hidroximetanossulfinatos, e adutos de bissulfito em cetonas, tais como, por exemplo, o aduto de acetona-bissulfito.

[00095] O solvente usado no processo da polimerização por dispersão incluem os mesmos solventes utilizados no meio de reação para a preparação do polímero estabilizador por intermédio do processo de polimerização em solução descrito. Os respectivos solventes de hidrocarboneto incluem, mas não são limitados a, hidrocarbonetos aromáticos e aromáticos substituídos tais como benzeno, etilbenzeno, tolueno, xileno ou os semelhantes; substituídos ou não substituídos, hidrocarbonetos alifáticos de cadeia reta ou ramificada saturados de 5 ou mais átomos de carbono, tais como pentanos, hexanos, heptanos, octanos, e os semelhantes; hidrocarbonetos alicíclicos ou alicíclicos substituídos tendo de 5 a 8 átomos de carbono, tais como cicloalcanos selecionados de ciclopentano, cicloexano, ciclooctano, e ciclooctano, e os semelhantes; hidrocarbonetos clorados tais como cloreto de metileno, clorofórmio, dicloreto de etileno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, e os semelhantes. Os respectivos solventes orgânicos incluem, mas não são limitados a, alquil ésteres tais como acetatos de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> e propionatos de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> selecionados de acetato de metila, acetato de etila, acetato de propila, acetato de isopropila, acetato de butila, propionato de propila, propionato de butila e propionato de pentila; cetonas tais como acetona, metil etil cetona, metil isopropil cetona, metil isobutil

cetona, etil isopropil cetona, 3-pantanona, cicloexanona, e os semelhantes; e álcoois saturados que contêm de 1 a 12 átomos de carbono, tais como, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, álcool iso-butílico, álcool terc-butílico, 2-pentanol, e os semelhantes.

[00096] As misturas do(s) solvente(s) de hidrocarboneto e o(s) solvente(s) orgânico(s) podem ser utilizadas no meio de polimerização. O sistema de solvente misto pode ser pré-misturado e o meio de reação misto pode ser usado na reação de polimerização. O(s) solvente(s) de hidrocarboneto e o(s) solvente(s) orgânico(s) também pode(m) ser adicionado(s) separadamente da mistura de reação e a reação de polimerização pode ser realizada depois disso. Se os componentes do meio de reação são pré-misturados ou são adicionados separadamente a uma mistura de reação é irrelevante contanto que a reação de polimerização seja realizada na presença de pelo menos um solvente orgânico e pelo menos um solvente de hidrocarboneto.

[00097] Em um aspecto da invenção, é desejável utilizar o mesmo sistema de solvente nas mesmas quantidades e razões como utilizadas na preparação do polímero estabilizador previamente debatido. Dado que o polímero estabilizador é adicionado ao meio de polimerização como uma solução (em solvente de polimerização), isto garante que o tipo, quantidade, e razão de solvente seja mantida entre o polímero estabilizador polimerizado em solução e os homopolímeros e copolímeros que contêm grupo carboxila reticulado. Em um aspecto, a quantidade do solvente de hidrocarboneto, solvente orgânico ou solvente de hidrocarboneto/orgânico misto normalmente será em excesso do monômero ou monômeros a serem polimerizados, e a proporção pode variar de pelo menos 1% em peso de monômeros e 99% em peso de solvente a 50% de monômeros e 50% de meio de reação. A quantidade do solvente usado no meio de polimerização pode variar de cerca de 50 a cerca de 99% em peso em um aspecto, de cerca de 60 a cerca de 90% em peso em um outro aspecto, e de cerca de 65 a cerca de 80% em peso em

um outro aspecto, com base no peso total dos monômeros a serem polimerizados e solvente.

[00098] Nos sistemas de solvente de hidrocarboneto/orgânico mistos, a razão em peso relativa de pelo menos um solvente de hidrocarboneto para pelo menos um solvente orgânico pode estar na faixa de cerca de 95/5 a cerca de 5/95 em um aspecto, de cerca de 80/20 a cerca de 20/80 em um outro aspecto, e de cerca de 70/30 a cerca de 30/70 em um outro aspecto. Em um aspecto, o sistema de solvente de hidrocarboneto/orgânico misto compreende um cicloalcano e um alquil éster (por exemplo, acetato de alquila, propionato de alquila). Em um aspecto o sistema de solvente misto compreende cicloexano e acetato de etila.

[00099] A polimerização dos monômeros que contêm grupo carboxila, opcionalmente com os outros monômeros copolimerizáveis previamente descritos no meio de reação é usualmente realizada em um vaso fechado em uma atmosfera inerte e sob pressão atmosférica, embora a mesma possa se processar sob pressão reduzida ou elevada, ou em um vaso aberto sob refluxo na pressão atmosférica sob uma camada gasosa inerte. A temperatura da polimerização pode ser variada entre cerca de 0 e cerca de 125 °C em um aspecto, de cerca de 40 a cerca de 100 °C em um outro aspecto, de cerca de 45 a cerca de 90 °C em um outro aspecto, e de cerca de 60 a cerca de 80 °C adicionalmente em um outro aspecto, dependendo do tipo de iniciador selecionado.

[000100] Na prática da invenção, as polimerizações podem ser por batelada, semibatelada ou contínua. A agitação pode ser qualquer agitação suficiente para manter a pasta fluida e obter transferência térmica eficaz incluindo, por exemplo, agitação helicoidal, impelidores de pás retas inclinadas e os semelhantes. Uma faixa de temperatura de reação útil é da faixa de 45 a 90 °C a cerca de 1 atmosfera ou mais. O tempo de polimerização normal é de cerca de 3 a 12 horas.

[000101] Os homopolímeros e copolímeros que contêm grupo carboxila linear (não reticulado) da invenção têm pesos moleculares médios ponderados que variam de cerca de 10.000 a cerca de 2.000.000 Daltons em um aspecto, de cerca de 20.000 a cerca de 1.000.000 Daltons em um outro aspecto, e de cerca de 30.000 a cerca de 800.000 Daltons em um outro aspecto como determinado pela GPC aquosa utilizando um padrão de poliacrilato de sódio.

[000102] Os homopolímeros e copolímeros que contêm o grupo carboxila reticulado da invenção têm pesos moleculares médios ponderados que variam de cerca de 10.000 a pelo menos um bilhão de Daltons em um aspecto, e de cerca de 100.000 a cerca de 4,5 bilhões de Daltons em um outro aspecto, e de cerca de 500.000 a cerca de 3.000.000 Daltons em um outro aspecto, e de cerca de 800.000 a cerca de 1.000.000 Daltons adicionalmente em um outro aspecto (ver TDS-222, 15 de outubro de 2007, Lubrizol Advanced Materials, Inc., que é aqui incorporado por referência).

[000103] Para se obter um produto de polímero com baixo teor de monômero residual, a etapa de polimerização inicial pode ser seguida por uma etapa de polimerização subsequente. A etapa de polimerização subsequente pode ocorrer na presença do mesmo sistema de iniciador como utilizado na polimerização inicial ou um sistema de iniciador diferente pode ser adicionado. A etapa de polimerização subsequente pode ser realizada na mesma temperatura como a polimerização inicial ou em uma temperatura mais alta. O(s) iniciador(es) será(ão) suficientemente decomposto(s) a seguir do seu uso no direcionamento da polimerização adicional de modo que pouco ou nenhum material indesejável esteja presente no produto de solução de polímero.

[000104] Em um aspecto da invenção e sem desejar estar ligado pela teoria, acredita-se que o estabilizador estérico funcione fornecendo uma barreira estérica que repele as partículas poliméricas que se aproximam mitigando a agregação e flocação das partículas poliméricas o que minimiza aumentos substanciais na viscosidade do meio de reação permitindo a mistura

eficiente e fácil de componentes monoméricos e de radicais livres, transferência de calor eficaz, redução da obstrução de polímero nas superfícies do reator o que por fim leva a um aumento no rendimento do polímero que pode ser obtido. Uma exigência quanto ao estabilizador estérico é que um segmento do polímero (isto é, um hidrófobo) seja muito solúvel no solvente de polimerização (a fase contínua em um processo de polimerização pela dispersão não aquosa) e que um outro segmento (isto é, um hidrófilo) seja pelo menos fortemente aderido à partícula polimérica em crescimento.

[000105] Mais uma vez, embora não se deseje afirmar uma teoria ou mecanismo específicos, o polímero estabilizador parece se tornar uma parte do polímero ou molécula de copolímero que contém o grupo carboxila por um mecanismo de união (por exemplo, ligação de hidrogênio, forças de Van der Walls) ou tornando-se emaranhado no polímero como em uma rede interpenetrante ou por alguma força de atração que parece manter o mesmo associado com a molécula de polímero. Para os propósitos aqui, nós iremos nos referir a isto como um interpolímero do polímero ou copolímero que contém o grupo do ácido carboxílico e o polímero estabilizador. O polímero estabilizador tem uma porção hidrofílica que está associada com o polímero ou copolímero que contém o grupo carboxílico e uma porção hidrofóbica que se estende do polímero para fornecer estabilidade estérica. A reação de polimerização tem características de processamento inesperadamente melhor em termos de eficiências de mistura e o polímero resultante quando neutralizado com uma base em meio aquoso tem uma textura macia, boa transparência, e características reológicas excelentes.

[000106] O uso do polímero estabilizador de acordo com a invenção para a preparação de um homopolímero ou copolímero que contêm grupo carboxílico reticulado pela polimerização em precipitação traz consigo pelo menos uma das vantagens que seguem: 1) a mistura de reação tem uma viscosidade mais baixa, significando que o calor de reação pode ser melhor

dissipado; 2) rendimentos de reação mais altos (sólidos de polímero) são possíveis; 3) a formação de depósito no reator de polimerização no geral pode ser evitada com êxito; 4) as estéticas do polímero em termos de textura e/ou transparência são melhoradas; e 5) a viscosidade mais baixa e/ou os teores de sólido mais altos tornam o processo mais econômico.

[000107] As partículas poliméricas nascentes da invenção são dispersas por todo o meio de reação durante a síntese mas precipitam da dispersão quando totalmente convertidas no meio de polimerização.

[000108] O polímero precipitado pode ser isolado da mistura de reação de dispersão por qualquer método conhecido na técnica para isolar polímeros de um solvente tais como, por exemplo, filtração e/ou centrifugação, seguido pela evaporação do solvente pela secagem em ar ambiente, secagem em estufa, despojamento a vácuo, e os semelhantes, para se obter um produto de polímero seco na forma de um pó fino.

[000109] Se desejado, a composição de polímero pode ser submetida a uma etapa de purificação. Isto serve, por exemplo, para remover constituintes de monômero residual e/ou algum dos componentes da reação de polimerização. Em um aspecto, a composição de polímero pode ser isolada depois da polimerização em precipitação e submetida a uma etapa de lavagem ou etapas de lavagem sucessivas com um solvente. Os solventes adequados são em princípio os mesmos solventes utilizados no meio de polimerização. Entretanto, para a secagem mais fácil dos polímeros, é conveniente usar solventes com um ponto de ebulação baixo, tal como, por exemplo, acetona.

[000110] O rendimento de produção do produto de polímero obtido pelo método da presente invenção é expresso em peso (g) de produto de polímero isolado do meio de polimerização dividido pela soma do volume combinado (ml) do(s) monômero(s) e o solvente de polimerização (normalizado ao polímero isolado (g) por 100 ml de monômero total mais solvente total). Em um aspecto, o rendimento de produção para a reação da presente invenção

varia de cerca de 12,0 g/100 ml a cerca de 26,5 g/100 ml. O rendimento de produção é de cerca de 12,6 g/100 ml em um aspecto, 17 g/100 ml, 19 g/100 ml, 19,7 g/100 ml, 25 g/100 ml, 25,4 g/100 ml, 26 g/100 ml, e 26,1 g/100 ml, adicionalmente em outros aspectos da invenção.

[000111] Os polímeros e interpolímeros aqui são úteis como modificadores de reologia quando neutralizados em meios que contêm água em um pH que varia de cerca de 5,0 a cerca de 9,0. Os agentes de neutralização adequados incluem muitos tipos de agentes de neutralização que podem ser usados na presente invenção, incluindo bases inorgânicas e orgânicas, e combinações das mesmas. Os exemplos de bases inorgânicas incluem, mas não são limitados aos hidróxidos de metal alcalino (especialmente sódio, potássio, e amônio), e sais de metal alcalino de ácidos inorgânicos, tais como borato de sódio (bórax), fosfato de sódio, pirofosfato de sódio, e os semelhantes; e misturas dos mesmos. Os exemplos de bases orgânicas incluem, mas não são limitados a trietanolamina (TEA), di-isopropanolamina, tri-isopropanolamina, aminometil propanol, dodecilamina, cocamina, oleamina, morfolina, triamilamina, trietilamina, tetracis(hidroxipropil)etilenodiamina, L-arginina, aminometil propanol, trometamina (2-amino 2-hidroximetil-1,3-propanodiol), e PEG-15 cocamina.

[000112] Os polímeros e interpolímeros da invenção são úteis como adjuvantes de formulação para ajustar as propriedades reológicas dos produtos de cuidado pessoal, cuidado doméstico, cuidado de saúde, cuidado institucional e industrial.

[000113] Esta invenção é ilustrada pelos exemplos que seguem que são meramente para o propósito de ilustração e não devem ser considerados como limitantes do escopo da invenção ou da maneira em que a mesma pode ser praticada. A menos que especificamente indicado de outro modo, partes e porcentagens são dadas em peso.

## Métodos de Teste

### Viscosidade

[000114] A viscosidade das mucilagens formuladas a partir dos polímeros da invenção é medida utilizando o método de fuso rotativo de Brookfield (todas as medições de viscosidade aqui relatadas são conduzidas pelo método de Brookfield seja mencionado ou não). As medições de viscosidade são calculadas em mPa·s, que utilizam um viscosímetro de fuso rotativo de Brookfield, Modelo RVT (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.), a cerca de 20 revoluções por minuto (rpm), na temperatura ambiente de cerca de 20 a 25 °C (daqui em diante aludido como viscosidade). Os tamanhos dos fusos são selecionados de acordo com as recomendações de operação padrão a partir do fabricante.

[000115] Uma dispersão de estoque a 1% (p/p) de resina ou interpolímero da invenção é preparada em água desionizada (D.I.). A resina é introduzida através de uma peneira de 20 malhas com agitação (1000 rpm) e misturada durante um total de uma hora. A dispersão de estoque a 1% é usada para fabricar 400 g de mucilagens poliméricas pela diluição das respectivas quantidades da solução de estoque com água D.I. para fabricar concentrações de mucilagem de 0,5% em peso e 1,0% em peso (a dispersão de estoque é usada como tal). As dispersões de mucilagem são neutralizadas até o pH 7,3 a 7,8 com NaOH a 18% e misturadas a 300 rpm usando uma lâmina de agitação com pá em S por 3 a 5 min., depois que as mucilagens são deixadas repousar na temperatura ambiente por pelo menos 30 min. A viscosidade de cada amostra é medida e registrada.

### Teste de Transparência

[000116] A transparência de uma mucilagem de polímero a 0,5% em peso neutralizada até o pH 7,3 a 7,8 com NaOH a 18% é medida em% T (transmitância) pelo calorímetro Brinkmann PC 920 pelo menos em cerca de 24 horas depois que a composição é fabricada. As medições de transparência

são tomadas contra água desionizada (classificação de transparência de 100%) em com um comprimento de onda de 420 nm.

#### Sensibilidade ao Sal

[000117] A sensibilidade ao sal nas mucilagens a 1,0% são avaliadas nas concentrações salinas a 1,0% (p/p) na maneira que segue: Usando a concentração de mucilagem a 1% de resina ou interpolímero da invenção, NaCl é adicionado na forma sólida com agitação usando uma pá em S a 300 rpm por 3 a 5 minutos. Os resultados são relatados como viscosidade de NaCl.

#### Peso Molecular

[000118] O peso molecular médio ponderado dos polímeros estabilizadores da invenção pode ser determinado pela metodologia que segue.

[000119] Fase Móvel: Adicionar 20 ml de tetraidrofurano (THF) grau HPLC estabilizado a 0,05-0,06 gramas de amostra de polímero estabilizador. Agitar suavemente a mistura por 1 a 2 horas para dissolver. Filtrar através de um filtro descartável de PTFE de 0,45 µm e injetar dentro do orifício GPC.

[000120] A instrumentação cromatográfica e as condições são como seguem:

Instrumento: Bomba Modelo 515 da Waters Corporation, autoamostrador Modelo 708 da Alcott

Detector: Modelo 2410 da Waters Corporation Índice Refrativo a cerca de 40°C

Conjunto de Coluna: Agilent Technologies PLgel Guard + 2 x Mixed-C (5 µm), 300 x 7,5 mm

Fase móvel: THF, estabilizado com 250 ppm de BHT, 1,0 ml/min, a cerca de 50°C

Volume de Injeção: 100 µl (concentração ~0,25%)

Aquisição de dados: Software Empower Pro da Waters Corporation

[000121] A curva de calibração do peso molecular é estabelecida com

padrões de poliestireno EasiCal (Agilent Technologies). Um monômero com PM = 162 Daltons foi adicionado a um padrão. A curva de calibração abrangeu uma faixa de peso molecular de 162 a  $7,50 \times 10^6$ .

[000122] O peso molecular médio ponderado dos polímeros lineares que contêm grupo carboxila preparados na presença dos polímeros estabilizadores da invenção pode ser determinado pela GPC aquosa como segue.

[000123] Fase móvel: Preparar uma solução 0,05% do polímero de amostra em acetato de sódio 0,3 M em 10% de acetonitrila grau HPLC aquosa ajustar o carregador ao pH 10 com NaOH. Agitar suavemente a mistura por 1 a 2 horas para dissolver. Filtrar através de um filtro de seringa a 0,22 µm dentro do frasco do autoamostrador.

[000124] A instrumentação e as condições cromatográficas são como segue:

Instrumento: Bomba Modelo 590 da Waters Corporation, autoamostrador Modelo 725 da Micromeritics

Detector: Erma ERC 3320 Índice Refrativo a cerca de 40 °C

Conjunto de coluna: Tosoh Bioscience (1) TSK<sub>gel</sub> G6000PW (30 x 7,5 mm) (12 µm) + (2) TSK<sub>gel</sub> G3006PW (30 x 7,5 mm) (12 µm)

Fase móvel: acetato de sódio 0,3 M em acetonitrila grau HPLC a 10% aquosa ajustada ao pH 10 com NaOH, 0,8 ml/min. a cerca de 50° C

Volume de Injeção: 100 µl (concentração ~0,05%)

Aquisição de dados: Software Empower Pro da Waters Corporation

[000125] A curva de calibração do peso molecular é estabelecida com um padrão de poliacrilato de sódio com um peso molecular médio ponderado que varia de 1.000 a 1.000.000 Daltons.

[000126] O peso molecular dos polímeros que contêm carboxila reticulada da invenção é debatido em Technical Data Sheet TDS-222, com data de 15 de outubro de 2007, que é aqui incorporada por referência.

[000127] As abreviações e os nomes comerciais que seguem são utilizados nos exemplos.

### ABREVIACÕES

AA	Ácido Acrílico
APE	Alil Pentaeritritol
AMA	Metacrilato de Alila
Alpernox-F®	Peróxido de Dilauroíla (Elf Atochem North America)
AS	Alil Sacarose
n-BA	Acrílico de n-butila
CycloH	Cicloexano
EtAc	Acetato de Etila
GMA	Metacrilato C <sub>12</sub> -C <sub>32</sub> de Guerbet
Lupersol® 223	Peroxidicarbonato de Di(2-etylhexila) (Elf Atochem North America)
HEMA	Metacrilato de Hidroxietila
LMA	Metacrilato de Laurila
MeCl	Cloreto de metileno
MAm(PEG)	Éster de mPEG do Ácido Metacrílico (produto de reação de metóxi poli(etileno glicol) 350 Daltons (M <sub>w</sub> ) com Ácido metacrílico)
MMA	Metacrilato de Metila
NVP	N-vinil Pirrolidona (V-Pirol® RC, Ashland Chemical)
SMA	Metacrilato de estearila (Sigma-Aldrich, 411442 - Grau Técnico)
TMPDAE	Dialil éter de Trimetilolpropano
VA	Acetato de Vinila
VND	Neodecanoato de Vinila

### Exemplo 1

[000128] Este exemplo ilustra um procedimento de síntese típico para preparar o polímero estabilizador da invenção.

[000129] Em um reator de caldeirão de resina vitrificada Pirex® com camisa de água de 4 bocas fechado de um litro equipado com um condensador resfriado com propileno glicol, um reservatório de banho de água controlado na temperatura e bomba de circulação, um tubo de espargir nitrogênio e um eixo de agitação de aço inoxidável adaptado com uma lâmina de mistura inferior situada a 1 pol. (2,54 cm) acima do fundo do reator e uma lâmina de mistura superior situada 2 pol. (5,1 cm) acima do fundo do reator são

colocadas as quantidades da receita dos monômeros SMA, NVP e n-BA indicadas na Tabela 1. A quantidade da receita de solvente de cicloexano é subsequentemente adicionada aos monômeros e gás nitrogênio é depois purgado através da solução com agitação a 250 rpm. A purga de nitrogênio é continuada por 55 min. tempo durante o qual os conteúdos do reator são aquecidos a 60 °C pela circulação de água a partir do banho de água pré-aquecida através do reator com camisa de água. A quantidade da receita de iniciador no. 1 é adicionada ao reator por intermédio de uma seringa. 10 min. depois da injeção de iniciador o tubo de purga é levantado do meio de reação e no topo livre do reator fechado para manter uma camada gasosa inerte no meio de reação. A reação de polimerização é continuada por 2 horas a 60 °C seguida pela medição da quantidade da receita de iniciador no. 2 no meio de reação durante as próximas 2 horas e elevando a temperatura do banho para 75 °C. Quando a temperatura de reação atinge 75 °C, a polimerização é continuada a 75 °C por mais 4 horas para eliminar qualquer monômero residual que possa estar presente no meio. A reação é interrompida e a solução de polímero é resfriada até a temperatura ambiente, removida do reator e armazenada em um recipiente de vidro.

Tabela 1

Componente	Partes (em peso)	Peso (g)
<b>Monômero</b>		
SMA	30	81
NVP	50	135
n-BA	20	54
<b>Solvente</b>		
Cicloexano	231	556
<b>Iniciador No. 1</b>		
Lupersol® 223 Solução (10% de ativo)	1,0	27
<b>Iniciador No. 2</b>		
Alperox-F® Solução (10% de ativo)	1,0	27
Total	333	880
Sólidos Totais de Polímero (% em peso)		30

## Exemplo 2

[000130] Este exemplo ilustra um procedimento de síntese típico para

preparar um homopolímero reticulado do ácido acrílico de acordo com a presente invenção.

[000131] O polímero é preparado em um reator de caldeirão de resina vitrificada Pirex® com camisa de água de 4 bocas fechado de um litro equipado com um condensador resfriado com propileno glicol, um reservatório de banho de água controlado na temperatura e bomba de circulação, um tubo de purga de nitrogênio e um agitador suspenso Caframo® (Modelo No. BDC1850) equipado com um eixo de agitação de aço inoxidável configurado com uma lâmina de mistura na forma de H inferior situada 1 pol. (2,54 cm) acima do fundo do reator e um misturador impulsor superior situado 2 pol. (5,1 cm) acima do fundo do reator. A configuração do eixo de agitação é descrita em mais detalhes abaixo. Dentro do reator é colocada as quantidades da receita de AA, monômero reticulador e solução de polímero estabilizador estérico apresentadas na Tabela 2. A quantidade da receita do sistema de solvente (cicloexano e acetato de etila) é subsequentemente adicionada ao reator seguida pela purga com gás nitrogênio através do meio com agitação a 250 rpm. A purga com nitrogênio é continuada por 30 min. tempo durante o qual os conteúdos do reator são aquecidos a 45 °C pela circulação de água a partir do banho de água pré-aquecida através do reator com camisa de água. A quantidade da receita de iniciador no. 1 é adicionada ao reator por intermédio de uma seringa depois do que o tubo de purga é levantado do meio de reação e no topo livre do reator fechado para manter uma camada de gás inerte no meio de reação. A reação de polimerização é continuada a 45 °C por 6 horas durante as quais a velocidade do agitador é ajustada para manter mistura eficaz, seguido pela adição da quantidade da receita de iniciador no. 2 (em cicloexano/ acetato de etila - sistema de solvente 2). A polimerização é completada depois que qualquer monômero residual que pudesse estar presente no meio foi eliminado. Depois a dispersão de polímero é resfriada até a temperatura ambiente e removida do reator, o

solvente é tirado sob vácuo a cerca de 100 °C resultando em pós secos finos mas de fluxo livre como o produto final. O rendimento de produção da reação é de 19,7 g/100 ml.

Tabela 2

Componente	Peso (g)
AA	207
APE	1,18
TMPDAE	0,17
Polímero estabilizador do Ex. 1 (30% de Ativo)	34,5
Sistema de solvente 1	
Cicloexano	462,17
Acetato de Etila	198,07
Sistema de solvente 2	
Cicloexano	35
Acetato de Etila	15
Lupersol® 223 primeiro iniciador (10% de ativo)	1,04
Lupersol® 223 segundo iniciador (10% de ativo)	2,07

[000132] Uma forma de realização exemplar de um agitador 10 usado para agitar o meio de reação durante a preparação dos novos polímeros desta invenção é mostrado na Fig. 2. Na forma de realização exemplar mostrada, o agitador 10 tem um eixo central vertical 12. O agitador 10 tem dois membros de mistura, um membro de mistura na forma de H localizado próximo ao fundo do agitador 10 e um membro de mistura impulsor superior localizado acima do membro de mistura na forma de H. O membro na forma de H consiste de dois elementos de lâmina horizontal 14 e 16. Os dois elementos de lâmina horizontal 14 e 16 são situados no mesmo plano horizontal e são espaçadas 180° separadamente. O membro na forma de H tem um cubo 38 que é ligado ao eixo central 12 pelo uso de parafusos de fixação 34. O cubo 38 tem uma abertura que se estende verticalmente através do centro do cubo 38 e configurada para receber o eixo central vertical 12. Cada um dos elementos de lâmina horizontal 14 e 16 é ligado ao cubo 38 e é inclinado em ângulos de 45° opostos em relação ao plano horizontal que é perpendicular ao

eixo vertical do eixo central vertical 12. O membro de mistura na forma de H também tem duas pernas verticais 18 e 20. As pernas verticais 18 e 20 são de dimensões iguais. A perna vertical 18 é ligada no seu ponto intermediário à extremidade distal do elemento de lâmina horizontal 14 e a perna vertical 20 é ligada no seu ponto intermediário à extremidade distal do elemento de lâmina horizontal 16. Cada perna vertical 18 e 20 é paralela ao eixo vertical do eixo central 12 e é inclinado em um ângulo de 45° no plano vertical que é perpendicular ao plano horizontal dos elementos de lâmina horizontal 14 e 16. O agitador 10 também tem um segundo membro de mistura, que é um membro de mistura impulsor. O membro de mistura impulsor tem um cubo 22 com uma abertura vertical localizada no centro do cubo 22 para receber o eixo central vertical 12 e tem seis lâminas impulsoras, cinco das quais são indicadas em 24, 26, 28, 30, e 32. A sexta lâmina impulsora não é mostrada na Fig. 2, visto que está ocultada pelo cubo 22. O cubo 22 é ligado ao eixo central 12 pelo parafuso de fixação 36. As seis lâminas impulsoras são de dimensões iguais e estão perpendicularmente localizadas e uniformemente espaçadas em torno da circunferência do eixo central vertical 12. O cubo 22 e as seis lâminas impulsoras são integrais entre si, sendo usinadas ou moldadas a partir de uma única peça de metal. Cada uma das seis lâminas impulsora é inclinada em 45° em relação ao plano horizontal que é perpendicular ao eixo vertical do eixo central vertical 12. Em um aspecto, o material da construção para o agitador 10 é de aço inoxidável. O membro de mistura na forma de H está localizado no fundo do agitador 10 e quando rotacionado no sentido horário tende a mover os reagentes e polímeros formados durante a reação na direção da parede do vaso de reação. O membro de mistura impulsor está localizado acima do membro de mistura na forma de H e tende a criar uma ação de bombeamento para o meio de reação. Se o agitador 10 fosse rotacionado no sentido anti-horário, tenderia a mover os materiais de reação para fora das paredes do vaso reator. A forma de realização de agitador 10 mostrada na Fig.

2 é apenas um exemplo e aqueles habilitados na técnica podem visualizar outras formas de realização tendo maiores números de pernas verticais e mais ou menos lâminas impulsoras e inclinadas em ângulos diferentes para se obter um resultado de mistura particular.

[000133] A eficácia do estabilizador estérico sobre a reação é medida pela eficiência de mistura da reação agitada durante a condução da polimerização por precipitação. Os estabilizadores estéricos eficientes eficazmente diminuem a viscosidade da pasta fluida de polímero e possibilita que altos sólidos de polímero (rendimento da produção de polímero) sejam fabricados praticamente sem os problemas nocivos associados com a transferência térmica insuficiente que resulta em polímeros com propriedades inferiores devido à mistura insuficiente dos reagentes. A velocidade de mistura máxima (RPM) do eixo de agitação assim como o torque máximo (pol.-oz.) necessários para manter boa eficiência de agitação como observada por nenhum fluxo estagnante no meio de reação (pasta fluida de polímero) são registrados a partir de exibição digital do agitador Caframo® para cada condução de polimerização. A escala de classificação é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3

Classificação do Processo	Rotação Máxima do Agitador (RPM)	Torque Máximo (pol.-oz.)/(N/m)
Excelente	0-500	0-10/0-0,07
Boa	>500-800	>10-15/0,07-0,11
Moderada +	>800-1000	>15-25/0,11-0,18
Moderada	>600-1000	>18-25/0,13-0,18
Insuficiente	>800-1000	>25-35/0,18-0,25
Ruim	>800	>35-60/0,25-0,43

[000134] A classificação do processo para a condução da polimerização deste exemplo é classificada como excelente.

Exemplos de 3 a 22

[000135] Os polímeros estabilizadores da invenção são preparados a partir das quantidades da receita de componentes apresentadas na Tabela 4 por intermédio do processo ilustrado no Exemplo 1.

Tabela 4

Ex. No.	NVP (% em peso)	Hidrófobo de Cadeia Longa (% em peso)	Hidrófobo de Cadeia Curta (% em peso)	NVP (% em mol)	Hidrófobo de Cadeia Longa /NVP (razão em mol.)
3	60	-	n-BA (40)	(63,37)	-
4	60	SMA (40)	-	(82,05)	(0,22)
5	60	SMA (30)	n-BA (10)	(76,41)	(0,16)
6	28	SMA (34)	n-BA (38)	(38,83)	(0,40)
7	28	SMA (38)	n-BA (34)	(40,03)	(0,45)
8	40	SMA (35)	n-BA (25)	(54,67)	(0,29)
9	40	SMA (36)	n-BA (24)	(55,08)	(0,30)
10	43	SMA (34)	n-BA (23)	(58,03)	(0,26)
11	45	SMA (32)	n-BA (23)	(59,64)	(0,23)
12	50	SMA (20)	n-BA (30)	(60,55)	(0,13)
13	40	GMA (35)	n-BA (25)	(54,67)	(0,29)
14	50	SMA (30)	n-BA (20)	(64,78)	(0,20)
15	45	SMA (35)	n-BA (20)	(60,95)	(0,26)
16	55	SMA (25)	n-BA (20)	(68,28)	(0,15)
17	60	SMA (20)	n-BA (20)	(71,51)	(0,11)

## Exemplos de 18 a 28

[000136] Os polímeros estabilizadores comparativos que utilizam vários monômeros hidrofílicos e hidrofóbicos além do NVP e alquil ésteres de cadeia curta e longa do ácido (met)acrílico são preparados a partir das quantidades da receita dos componentes de monômero apresentadas na Tabela 5 por intermédio do processo ilustrado no Exemplo 1. A classificação do processo para as rodadas selecionadas é apresentada na Tabela 9.

Tabela 5

Ex. No (Comparativo).	NVP (% em peso)	AA (% em peso)	MAM(PEG)	HEMA	Hidrófobo de Cadeia longa (% em peso)	Hidrófobo de Cadeia curta (% em peso)	NVP (% em mol)	Hidrófobo de Cadeia longa /NVP (razão em mol)
18	(80)	-	-	-	SMA (10)	n-BA (10)	(87)	(0,04)
19	(90)	-	-	-	SMA (5)	n-BA (5)	(93,77)	(0,02)
20	(30)	(1)	-	-	SMA (4) VND (45)	VA (20)	(35,73)	(0,04)
21	(20)	(1)	-	-	SMA (4) VND (40)	VA (35)	(22,09)	(0,07)
22	(60)	(1)	-	-	SMA (30)	n-BA (9)	(75,76)	(0,16)
23	(60)	(1)	-	-	SMA (30)	MMA (9)	(72,27)	(0,16)
24	(40)	(10)	-	-	SMA (30)	n-BA (20)	(48,41)	(0,25)
25	(30)	-	-	-	SMA (30)	MMA (40)	(32,77)	(0,33)
26	(20)	-	(5)	-	SMA (40)	MMA (35)	(25,02)	(0,66)
27	-	-	-	(50)	SMA (30)	n-BA (20)	-	-
28	-	-	-	(50)	SMA (30)	MMA (20)	-	-

Exemplos de 29 a 34

[000137] Os exemplos que seguem ilustram a síntese de copolímeros que contém grupo carboxila reticulado na presença do polímero estabilizador do Exemplo 1. Os polímeros são preparados a partir das quantidades da receita dos componentes apresentados na Tabela 6 de acordo com o procedimento de polimerização do Exemplo 2.

Tabela 6

Ex. No.	AA (partes)	SMA (partes)	LMA (partes)	Reticulador (partes)	Polímero estabilizador (partes)	Ciclo do Solvente/EtAc (razão em peso)	Classificação do processo	Rendimento de Produção (g/100 ml)	
29	100	(3)	-	APE (0,4)	-	(5)	(46/54)	Bom	(25,0)
30	100	(3)	-	APE (0,55)	-	(5)	(70/30)	Excelente	(25,4)
31	100	(5)	-	APE (0,55)	-	(5)	(70/30)	Excelente	(25,3)
32	100	-	(5)	TMPDA E (0,1)	-	(5)	(70/30)	Excelente	(25,4)
33	100	-	(5)	TMPDA E (0,25)	AMA (0,05)	(5)	(70/30)	Excelente	(25,3)
34	100	-	(10)	TMPDA E (0,25)	AMA (0,05)	(5)	(70/30)	Excelente	(25,3)

## Exemplo 35

[000138] As mucilagens são preparadas a partir dos copolímeros do ácido acrílico dos Exemplos 29 a 34 e avaliados quanto à transparência e viscosidade Brookfield. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7

Polímero do Ex. No.	% T	Viscosidade da Mucilagem a 0,5% (mPa·s)	Viscosidade da Mucilagem com NaCl a 1% (mPa·s)
29	97,6%	15,250	8,120
30	96,3%	24,800	8,920
31	96,0%	20,500	6,300
32	98,0%	810	2,420
33	98,1%	3,780	6,880
34	97,9%	9,020	16,440

## Exemplos 36 a 39

[000139] Os homopolímeros do ácido acrílico reticulado são preparados pelo processo do Exemplo 2 na presença dos polímeros estabilizadores dos Exemplos 3 e 4 usando as quantidades da receita dos componentes apresentados na Tabela 8. Os rendimentos de produção e classificação dos processos para cada rodada também são apresentados na tabela. O rendimento de produção para uma rodada de polimerização sem um polímero estabilizador é de 9,5 g/100 ml.

Tabela 8

	Ex. No.	Polímero estabilizador Ex. No.	AA (partes)	APE (partes)	Ciclo de solvente/EtAc (razão)	Rendimento de Produção (g/100 ml)	Max. (rpm)	Torque Max. (pol.-oz.)/(N/m)	Classificação do processo
36	Ex. 3 (5)	(100)	(0,6)	(70/30)	(12,6)	600	13/0,09	Moderado +	
37	Ex. 4 (5)	(100)	(0,6)	(70/30)	(12,6)	300	18/0,13	Bom	
38	Ex. 4 (5)	(100)	(0,6)	(70/30)	(17,0)	600	21/0,15	Moderado	
39	Ex. 4 (5)	(100)	(0,6)	(70/30)	(19,7)	650	18/0,13	Moderado	

## Exemplos 40 a 47 (Comparativos)

[000140] Os homopolímeros reticulado do ácido acrílico são preparados a partir dos estabilizadores comparativos sintetizados nos Exemplos 18-23, 25 e 26. O procedimento de homopolimerização do Exemplo 2 é seguido utilizando as quantidades da receita de componentes apresentados na Tabela 9.

Tabela 9

	Ex. No.	Polímero estabilizador Ex. No. (partes)	AA (partes)	APE (partes)	AS (partes)	Ciclo de Solvente /EtAc (razão)	Rendimento de Produção (g/100 ml)	Max. (rpmL)	Torque Max. (pol.-oz.)	Classificação do processo
40	Ex. 18 (5)	(100)	(0,7)	0,050	(70/30)	(17,0)	1000	24/0,17	Insuficiente	
41	Ex. 19 (5)	(100)	(0,7)	0,050	(70/30)	(17,0)	1300	35/0,25	Insuficiente	
42	Ex. 20 (5)	(100)	(0,7)	(0,05)	(70/30)	(19,7)	1000	45/0,32	Insuficiente	
43	Ex. 21 (5)	(100)	(0,7)	(0,05)	(70/30)	(19,7)	1000	34/0,24	Insuficiente	
44	Ex. 22 (5)	(100)	(0,7)	(0,05)	(70/30)	(21,5)	1200	38/0,27	Ruim	

Ex. No.	Polímero estabilizador Ex. No. (partes)	AA (partes)	APE (partes)	AS (partes)	Ciclo de Solvente /EtAc (razão)	Rendimento de Produção (g/100 ml)	Max. (rpmL)	Torque Max. (pol.-oz.)	Classificação do processo
45	Ex. 23 (5)	(100)	(0,7)	(0,05)	(70/30)	(21,5)	1400	37/0,26	Ruim
46	Ex. 25 (5)	(100)	(0,68)	(0,06)	(70/30)	(21,5)	650	10/0,07	Insuficiente
47	Ex. 26 (5)	(100)	(0,7)	(0,05)	(70/30)	(17,0)	1000	45/0,32	Insuficiente

#### Exemplo 49

[000141] As mucilages são preparadas a partir dos homopolímeros do ácido acrílico comparativos dos Exemplos 40, 41 e 44-47 e avaliados quanto às propriedades de transparência e viscosidade Brookfield. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10

Polímero do Ex. No.	% T	Viscosidade da Mucilage a 0,5% (mPa·s)	Viscosidade da Mucilage em NaCl a 1% (mPa·s)
40	96,2	42,400	7,640
41	95,7	43.000	6,080
44	94,4	53,400	6,270
45	91,8	50,800	6,880
46	88,1	51,600	4,380
47	95,8	52,200	5,260

#### Exemplos 50 a 66

[000142] Os homopolímeros reticulados do ácido acrílico são preparados pelo processo do Exemplo 2 na presença dos polímeros estabilizadores dos Exemplos 1, 5 e 6-17 usando as quantidades da receita dos componentes apresentados na Tabela 11. Os rendimentos de produção e classificação dos processos de polimerização para cada rodada também são apresentados na tabela.

Tabela 11

Ex. No.	AA (partes)	APE (partes)	AS (partes)	TMPDAE (partes)	Polímero estabilizador (partes)	Ciclo de Solvente /EtAc (razão em peso)	Rendimento de Produção (g/100 ml)	Max. (rpm)	Torque Max. (pol.-oz.)/M/m)	Classificação do processo
50	(100)	(0,60)	(0,10)	-	Ex. 5 (5)	(70/30)	(19,0)	850	22/0,16	Moderado +
51	(100)	(0,70)	-	-	Ex. 6 (5)	(70/30)	(19,7)	300	4/0,03	Excelente
52	(100)	(0,70)	-	-	Ex. 7 (5)	(70/30)	(19,7)	350	5/0,04	Excelente
53	(100)	(0,70)	-	-	Ex. 8 (5)	(70/30)	(19,7)	500	8/0,057	Excelente
54	(100)	(0,65)	(0,05)	-	Ex. 9 (5)	(70/30)	(19,7)	500	10/0,07	Excelente
55	(100)	(0,70)	-	-	Ex. 10 (5)	(70/30)	(19,7)	500	11/0,078	Bom
56	(100)	(0,75)	(0,05)	-	Ex. 11 (5)	(70/30)	(19,7)	400	7/0,05	Excelente
57	(100)	(0,75)	(0,05)	-	Ex. 12 (5)	(70/30)	(19,0)	400	9/0,064	Excelente
58	(100)	(0,70)	(0,05)	-	Ex. 13 (5)	(70/30)	(19,7)	400	5/0,04	Excelente
59	(100)	(0,70)	-	(0,10)	Ex. 14 (5)	(70/30)	(19,7)	500	12/0,085	Bom
60	(100)	(0,70)	-	(0,10)	Ex. 15 (5)	(70/30)	(19,7)	500	15/0,11	Bom
61	(100)	(0,75)	(0,05)	-	Ex. 16 (5)	(70/30)	(19,7)	400	11/0,078	Bom
62	(100)	(0,70)	(0,05)	-	Ex. 17 (5)	(70/30)	(21,5)	900	18/0,13	Moderado
63	(100)	(0,60)	-	-	Ex. 1 (5)	(46/54)	(19,8)	400	11/0,078	Bom
64	(100)	(0,60)	-	-	Ex. 1 (5)	(58/42)	(19,5)	500	9/0,064	Bom
65	(100)	(0,60)	-	-	Ex. 1 (5)	(34/66)	(20,1)	500	11/0,078	Bom

## Exemplo 66

[000143] As mucilagens são preparadas a partir dos homopolímeros do ácido acrílico comparativos dos Exemplos 50-65 e avaliados quanto às propriedades de transparência e viscosidade Brookfield. Os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12

Polímero do Ex. No.	% T	Viscosidade da Mucilagem a 0,5% (mPa·s)	Viscosidade da Mucilagem com NaCl a 1% (mPa·s)
50	94,8	41,200	-
51	94,6	49,600	4,100
52	94,8	49,400	3,720
53	94,7	53,400	5,040
54	92,9	58,400	3,660
55	97,1	49,400	5,260
56	94,3	52,400	5,700
57	93,6	50,400	6,200
58	94,2	43,400	5,440
59	94,8	47,800	6,920
60	94,1	48,600	5,560
61	93,2	48,400	5,900
62	96,4	45,800	7,540
63	95,3	27.000	6,080
64	97,1	24,600	7,040
65	94,6	37.000	4,600

## Exemplos 67 a 69

[000144] Os homopolímeros reticulados do ácido acrílico são preparados pelos processos apresentados nos Exemplos 50-65 na presença dos polímeros estabilizadores dos Exemplos 11 e 14 usando as quantidades da receita dos componentes apresentados na Tabela 13. Um único componente do sistema de solvente de polimerização é utilizado ao invés do sistema de solvente misto utilizado nos Exemplos 50-65. Os rendimentos de produção e classificação de polimerização dos processos para cada rodada também são apresentados na tabela.

Tabela 13

Ex. No.	AA (partes)	APE (partes)	AS (partes)	Polímero estabilizador (partes)	Solvente (razão em peso)	Max. (rpm)	Torque Max. (pol.-oz.)/(N/m)	Rendimento de Produção (g/100 ml)	Classificação do processo
67	(100)	(0,60)	-	Ex. 11 (5)	Ciclo (100)	700	12	(18,6)	Moderado
68	(100)	(0,60)	-	Ex. 11 (5)	EtAc (100) (1,5 phm $K_2CO_3$ ) <sup>1</sup>	400	25	(18,6)	Moderado +

Ex. No.	AA (partes)	APE (partes)	AS (partes)	Polímero estabilizador (partes)	Solvente (razão em peso)	Max. (rpm)	Torque Max. (pol.-oz.)/(N/m)	Rendimento de Produção (g/100 ml)	Classificação do processo
69	(100)	(0,60)	(0,05)	Ex. 14 (5)	MeCl (100)	250	5	(17,9)	Excelente

<sup>1</sup>Agente de neutralização

### Exemplo 70

[000145] As características de película de película fina de uma mucilagem fabricada a partir de um polímero que contém o grupo carboxila que é preparado na presença do polímero estabilizador da invenção é comparado com um polímero similar que contém grupo carboxila que é preparado na presença de um polímero estabilizador descrito na Patente U.S. No. 5.288.814. As mucilagens são fabricadas a partir do polímero do Exemplo 2 (Amostra A) e um polímero comparativo similarmente fabricado exceto que o polímero comparativo é preparado na presença de um copolímero de bloco linear de uma porção de bloco hidrofóbica de poli-hidróxi ácido graxo e uma porção de bloco hidrofílica de polietileno glicol (Hypermer® B246 disponível da Unichema).

[000146] Uma mucilagem de polímero (0,5% em peso) neutralizada ao pH 7,3 a 7,8 é preparada para cada polímero de teste e colocada em um tubo de centrífuga de 50 ml centrífuga e centrifugada por 15 min a 2000 rpm. As amostras são testadas dentro de 2 horas de neutralização para evitar mudanças inerentes nas mucilagens devido ao intumescimento. 5 g de cada amostra são colocados no topo de uma placa de vidro transparente (12 pol. x 12 pol. x 0,25 pol) (30,5 x 30,5 x 0,64 cm) e puxados com um Bird Film Applicator® (largura da película de 3,5 polegadas (8,9 cm), espessura da película 0,010 polegada (254 µm)) até o fundo do vidro em uma taxa uniforme controlada para formar uma película fina. As películas são visualmente avaliadas depois que a película é puxada e checada em vários ângulos quanto às imperfeições na textura da superfície da película.

[000147] Como mostrado na Fig. 1, a película (Amostra A) fabricada com o polímero do Exemplo 2 é relativamente transparente, lisa e destituída de defeitos de textura. A película comparativa (Amostra B) fabricada com o polímero comparativo exibe propriedades de película muito insuficientes. A película é muito arenosa e/ou granulosa.

## REIVINDICAÇÕES

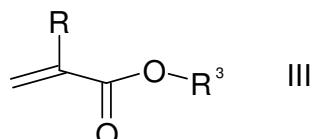
1. Polímero preparado pela polimerização de uma composição monomérica polimerizável por radical livre, o polímero caracterizado pelo fato de que compreende: (a) pelo menos um monômero que contém ácido carboxílico etenicamente insaturado ou anidrido do mesmo; (b) opcionalmente pelo menos um monômero etenicamente insaturado diferente de (a), mas copolimerizável com o mesmo; e opcionalmente (c) pelo menos um monômero reticulador que contém pelo menos dois grupos etenicamente insaturados na presença de pelo menos um polímero estabilizador em um meio não aquoso, em que o dito polímero estabilizador compreende unidades de repetição preparadas pela polimerização de uma composição monomérica que compreende N-vinil-2-pirrolidona (N-vinil pirrolidona), pelo menos um alquil éster de cadeia curta do ácido (met)acrílico selecionado de (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de propila, (met)acrilato de isopropila, (met)acrilato de butila, (met)acrilato de isobutila, (met)acrilato de 2-metilbutila, ou mistura dos mesmos, e pelo menos um alquil éster de cadeia longa do ácido (met)acrílico selecionado de (met)acrilato de decila, (met)acrilato de isodecila, (met)acrilato de laurila, (met)acrilato de miristila, (met)acrilato de estearila, (met)acrilato de beenila, e (met)acrilato de melissila, e misturas dos mesmos, em que a quantidade da dita N-vinil-2-pirrolidona (N-vinil pirrolidona) no dito polímero estabilizador varia de 32 a 82% em mol e dos ditos alquil éster de cadeia curta do ácido (met)acrílico e alquil éster de cadeia longa do ácido (met)acrílico variam de 68 a 18% em mol.

2. Polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito polímero estabilizador é preparado a partir de uma composição monomérica que compreende N-vinil pirrolidona, acrilato de butila e metacrilato de estearila.

3. Polímero de acordo com a reivindicação 1 ou 2,

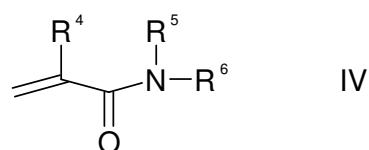
caracterizado pelo fato de que a dita composição monomérica polimerizável por radical livre compreende: (a) pelo menos um monômero contendo grupo de ácido vinil carboxílico selecionado de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotônico, ácido aconítico, anidridos dos ácidos dicarboxílicos selecionados de anidrido maleico, anidrido itacônico, e anidrido citracônico; opcionalmente, (b) pelo menos um monômero etilicamente insaturado diferente de (a) e copolimerizável com o mesmo selecionado de pelo menos um alquil éster do ácido (met)acrílico, pelo menos uma (met)acrilamida, pelo menos um (met)acrilato de aminoalquila, pelo menos um composto de vinil éster, pelo menos um composto de vinil lactama, pelo menos um composto vinil aromático, e misturas dos mesmos.

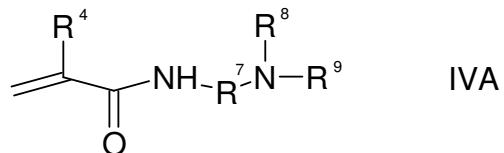
4. Polímero de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o dito componente do alquil éster do ácido (met)acrílico na dita composição monomérica polimerizável por radical livre é representado pela fórmula III:



em que R é selecionado de hidrogênio, metila, etila, halo, ciano, cicloexila, fenila, benzila, tolila, e xilila; R<sup>3</sup> é selecionado de alquila linear e ramificado tendo de 1 a 30 átomos de carbono.

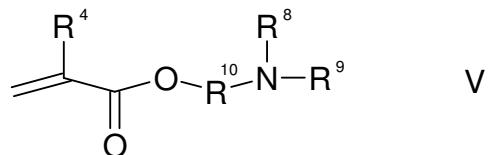
5. Polímero de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um componente de (met)acrilamida no dito monômero polimerizável por radical livre é representado pelas fórmulas IV e IVA:





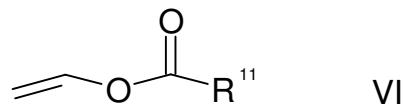
em que  $\text{R}^4$  é selecionado de hidrogênio e metila; e  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ , independentemente, são selecionados de hidrogênio e alquila C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>;  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  quando juntos com o átomo de nitrogênio ao qual eles são ligados formam um anel heterocíclico que contém de 3 a 5 átomos de carbono e, opcionalmente, um hetroátomos selecionado de N, O, e S,  $\text{R}^7$  é alquíleno C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, e  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ , independentemente, são selecionados de hidrogênio e alquila C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

6. Polímero de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um componente de (met)acrilato de aminoalquila na dita composição monomérica polimerizável por radical livre é representado pela fórmula V:



em que  $\text{R}^4$  é selecionado de hidrogênio e metila, e  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ , independentemente, são selecionados de hidrogênio e alquila C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, e  $\text{R}^{10}$  é uma porção de alquíleno linear, ramificada, ou ciclo que contém de 2 a 12 átomos de carbono.

7. Polímero de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um composto de vinil éster na dita composição monomérica polimerizável por radical livre é representado pela fórmula VI:

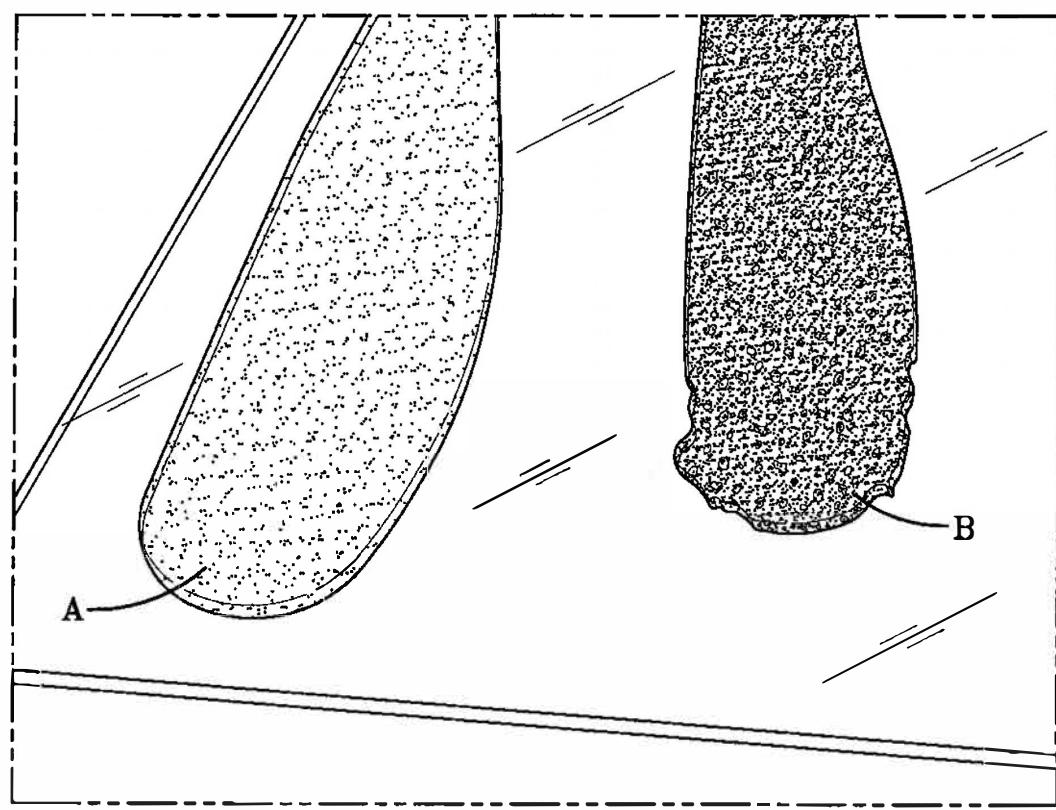


em que  $\text{R}^{11}$  é um grupo alquila C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub> linear ou ramificado.

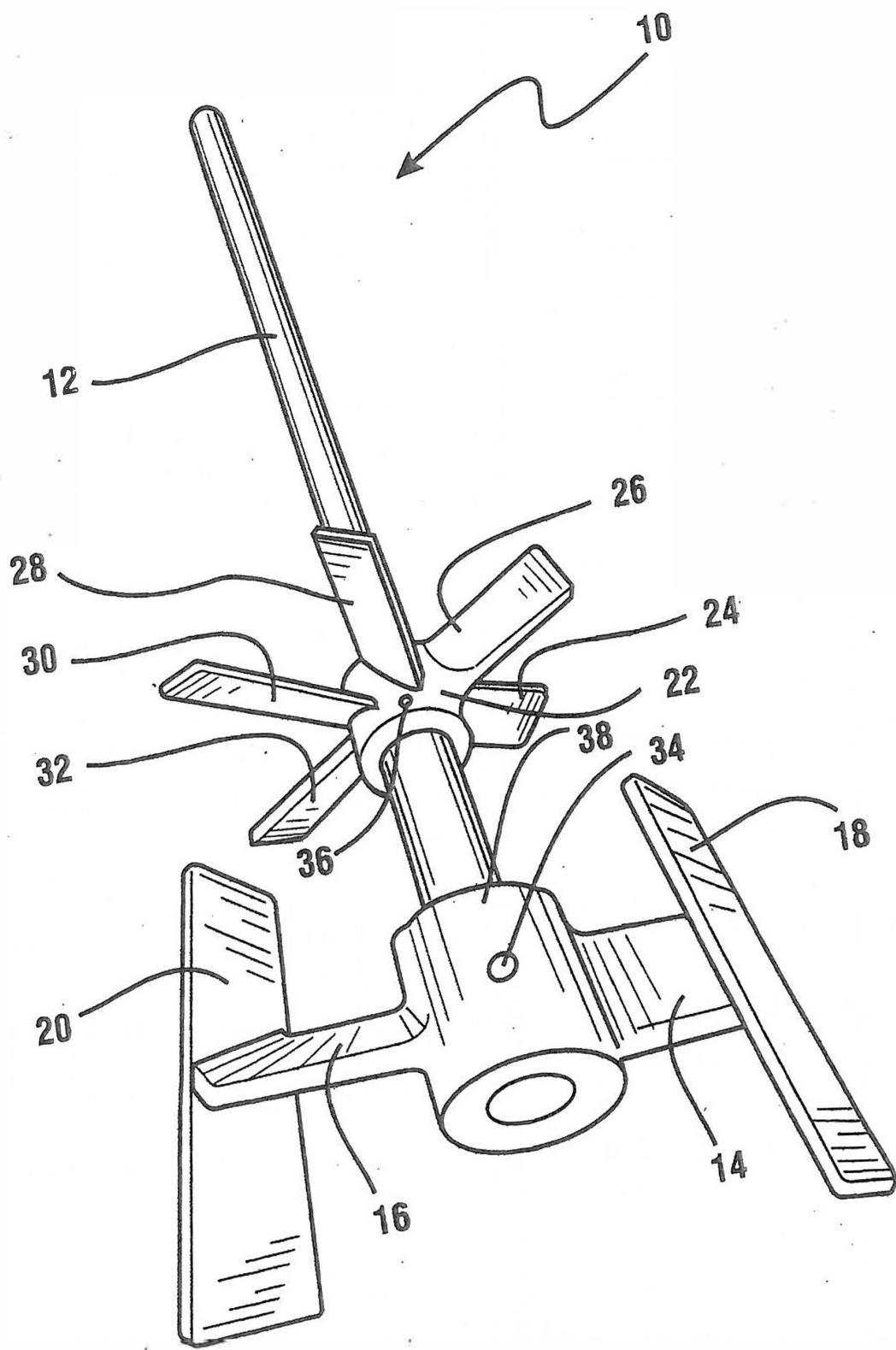
8. Polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a dita composição monomérica

polimerizável por radical livre compreende um monômero poliinsaturado selecionado de alil pentaeritritol, alil sacarose e éter trimetilolpropano dialílico, metilenobisacrilamida, e misturas dos mesmos.

9. Uso do polímero, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de ser como um modificador de reologia.



**FIG. 1**

**FIG. 2**