



# REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



## CARTA PATENTE N.º PI 0215285-1

*Patente de Invenção*

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

(21) Número do Depósito : PI 0215285-1

(22) Data do Depósito : 20/12/2002

(43) Data da Publicação do Pedido : 10/07/2003

(51) Classificação Internacional : C08F 2/22; C08F 2/24; C08F 2/38; C09D 157/00; C09J 157/00

(30) Prioridade Unionista : 21/12/2001 AU PR 9708; 14/08/2002 AU 2002/950772

(54) Título : "MÉTODOS PARA PREPARAR UMA DISPERSÃO AQUOSA DE PARTÍCULAS DE POLÍMERO, E PARA PREPARAR UMA TINTA, CARGA, ADESIVO, REVESTIMENTO BASE OU SELANTE."

(73) Titular : UNIVERSITY OF SYDNEY, Entidade australiana. Endereço: Sydney, New South Wales 2000, Austrália (AU).

(72) Inventor : CHRISTOPHER HENRY SUCH, Cientista. Endereço: 3 Cassiobury Avenue, Mount Eliza, Victoria 3930, Austrália. Cidadania: Britânica.; EZIO RIZZARDO, Cientista. Endereço: 26 Alex Avenue, Wheelers Hill, Victoria 3150, Austrália. Cidadania: Australiana.; ALGIRDAS KAZIMIERAS SERELIS, Cientista. Endereço: 40 Alvie Road, Mount Waverley, Victoria 3149, Austrália. Cidadania: Australiana.; ROBERT GOULSTON GILBERT, Cientista. Endereço: 77/19 Queen Street, Newtown, New South Wales 2042, Austrália. Cidadania: Australiana.; CHRISTOPHER JAMES FERGUSON, Cientista. Endereço: 19 Horden Street, Newtonn, New South Wales 2042, Austrália. Cidadania: Neozelandesa.; ROBERT JOHN HUGHES, Falecido(a). Endereço: Anteriormente de 45/17 River Street, Marden, South Australia 5070, Austrália. Cidadania: Australiana.; BRIAN STANLEY HAWKETT, Cientista. Endereço: 1 Jedda Place, Mona Vale, New South Wales, 2103, Austrália. Cidadania: Australiana.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 14/10/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 14 de Outubro de 2014.

Assinado digitalmente por  
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira  
Diretor de Patentes

“MÉTODOS PARA PREPARAR UMA DISPERSÃO AQUOSA DE PARTÍCULAS DE POLÍMERO, E PARA PREPARAR UMA TINTA, CARGA, ADESIVO, REVESTIMENTO BASE OU SELANTE.”

### CAMPO DA INVENÇÃO

5           A presente invenção refere-se a dispersões aquosas de partículas de polímero e particularmente a um método para preparar dispersões aquosas de partículas de polímero usando agentes de transferência de cadeia anfifílica. A invenção também refere-se a novos agentes de transferência de cadeia anfifílica, métodos para sua preparação e agentes de  
10          transferência de cadeia utilizáveis na preparação destes agentes de transferência de cadeia anfifílica.

### FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A polimerização em emulsão fornece um dos meios mais eficazes para preparar uma dispersão aquosa de partículas de polímero.  
15          Conseqüentemente, esta técnica de polimerização foi extensivamente adotada pela indústria para fabricar dispersões aquosas apropriadas para uso em produtos como tintas, adesivos, cargas, revestimentos base e selantes.

O sistema de polimerização em emulsão convencional inicialmente comprehende água, monômero, tensoativo e iniciador. O processo de polimerização em emulsão geralmente começa por dispersão de monômero (fase orgânica) na água (fase aquosa), com a ajuda do tensoativo, de modo a dar uma emulsão. O iniciador, que é geralmente dissolvido na fase aquosa contínua, provê uma fonte de radicais livres que iniciam a polimerização. A fase orgânica dispersa provê monômero para a propagação das cadeias de polímero que, por sua, forma partículas de polímero pequenas. Durante a formação e em uma forma final, as partículas de polímero são estabilizadas de coalescência pelo tensoativo. O processo de polimerização assim provê, como  
20  
25

um produto, uma dispersão aquosa de partículas de polímero.

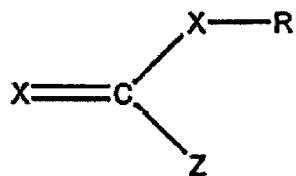
Apesar de ser muito utilizável para prover dispersões aquosas de partículas de polímero para usos comerciais, a presente tecnologia de polimerização em emulsão apresenta alguns problemas inerentes. Por 5 exemplo, quando uma dispersão, ou produto preparado a partir de uma dispersão, é aplicada a uma superfície e seca para formar uma película, tensoativo livre na dispersão pode tender a migrar para a superfície e localizar em bolas, assim afetando de modo adverso as propriedades de superfície da 10 película, particularmente na área de sensibilidade à água. Também, a polimerização é tipicamente obtida por um processo de polimerização de radical livre clássico, que tem uma capacidade limitada de controlar eficazmente tanto o peso molecular como a arquitetura do polímero resultante, e nenhuma capacidade de produzir copolímeros em bloco.

Uma abordagem para limitar a migração dos tensoativos tem 15 sido usar compostos anfifílicos que tem uma cauda hidrofóbica insaturada, assim chamada "surfmeros". Durante a polimerização, os surfmeros estabilizam monômero, deixando as partículas de polímero crescer em um modo convencional. A cauda hidrofóbica insaturada, que se torna enterrada dentro de uma partícula de polímero em crescimento, pode reagir com uma 20 cadeia em propagação para efetivamente ancorar o surfmero na partícula. No entanto, o uso desta técnica provê uma pequena capacidade para controlar a arquitetura das partículas de polímero resultantes.

As opções para modificar a química de radical da reação de polimerização têm sido bastante limitadas. No entanto, desenvolvimentos 25 recentes em química de radical livre ampliaram, em alguma extensão, o escopo de química disponível para uma adaptação em potencial à polimerização em emulsão. Particularmente, as assim chamadas técnicas de polimerização controladas/ de radical vivo, como polimerização de radical mediada por nitróxido (NMRP), polimerização viva de transferência de

átomos (ATRP), técnicas de transferência degenerativa, melhor exemplificadas por transferência de cadeia com adição-fragmentação reversível (RAFT) foram investigadas (Macromolecules 2001, 34, 5885-5896).

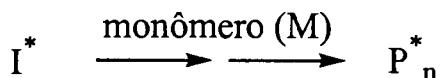
O processo RAFT, como descrito na publicação de patente internacional WO 98/01478, é uma técnica de polimerização de radical que permite que polímeros sejam preparados tendo uma arquitetura molecular bem definida e uma baixa polidispersidade. A técnica emprega um agente de transferência de cadeia (CTA ou agente RAFT) de fórmula geral (1):



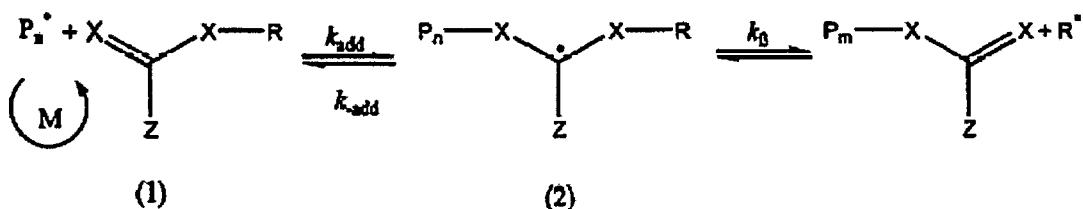
(1)

que foi proposto para reagir com um radical propagante ( $P_n^*$ ) de acordo com o esquema 1.

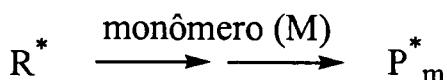
*iniciação*



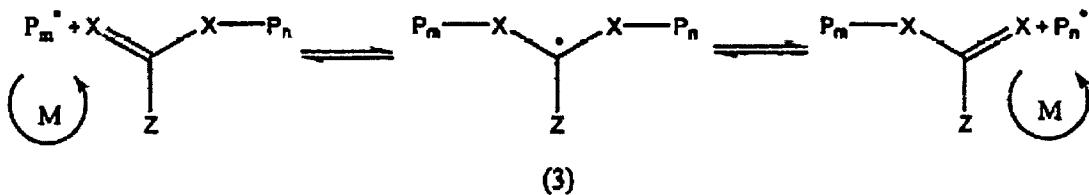
*transferência de cadeia*



re-iniciação



*equilíbrio de cadeia*



*terminação*



Esquema 1 - mecanismo proposto de polimerização RAFT

A eficácia do agente de transferência de cadeia (1) depende, 5 como se acredita, de uma rede complexa de constantes de taxa. Particularmente. A formação de polímero de acordo com o esquema 1 se baseia, como se acredita, nos equilíbrios que requerem constantes de taxa elevada para a adição de radicais de propagação para agente (1) e a fragmentação de radicais intermediários (2) e (3), com relação à constante de 10 taxa para propagação.

As constantes de taxa associadas com polimerização RAFT são influenciadas por um interjogo complexo entre estabilidade, efeitos estereoquímicos polaridade no substrato, os radicais e os produtos formados. A polimerização de monômeros específicos e combinações de monômeros irá 15 introduzir diferentes fatores e preferências estruturais para o reagente 1. O interjogo de fatores para um sistema particular foram muito rationalizados com base nos resultados obtidos. Uma definição clara de todos os fatores que influenciam a polimerização para qualquer sistema particular ainda não foi determinada.

20 Apesar da tecnologia RAFT prover uma preparação de copolímeros em bloco usando polimerização de radical livre, e poder prover meios para um controle superior sobre muitos processos de polimerização, dificuldades foram encontradas no uso da tecnologia em emulsão, mini-emulsão, processos de polimerização em suspensão e outros. A adaptação 25 com sucesso de química RAFT para uma polimerização em emulsão requer as

condições de polimerização sejam tais que o processo de polimerização pode prosseguir sob o controle RAFT. Além disso, a fim de manter controle sobre a polidispersidade e peso molecular , o agente RAFT deve estar localizado nos locais de reação (partículas nucleadas) no início da polimerização e ser 5 homogeneamente distribuído dentre todas as partículas. Para obter estas condições, um agente RAFT deve ser suficientemente solúvel em água de modo a difundir de uma gotícula de monômero para uma partícula de polímero nucleado em um quadro de tempo que é bem mais rápido do que a duração da polimerização e que é também bem mais rápido do que o período 10 de nucleação. Alternativamente, um co-solvente miscível em água pode ser usado para auxiliar a migração do agente RAFT. Estas exigências podem ser atendidas por uma "sintonização fina" do sistema de reação, mas é difícil de 15 obter na prática.

Os modos alternativos para realizar uma polimerização em 15 emulsão, como mini-emulsão ou técnicas de emulsão de semente, foram mostrado recentemente como aliviando problemas associados com a difusão de agentes RAFT. Em ambos os casos, o agente RAFT pode se diretamente e uniformemente introduzido para os locais de polimerização antes de iniciar a reação, assim atendendo às exigências acima mencionadas. Estas técnicas 20 foram mostradas como provendo controle superior sobre o processo de polimerização comparado com a polimerização de radical livre clássica. No entanto, ambas as técnicas empregam tensoativos convencionais e dispersões preparadas assim são submetidas aos problemas de migração de tensoativo 25 acima mencionados. Além disso, ambas as técnicas requerem estabilizadores de co-tensoativo e outros aditivos que introduzem componentes indesejados na mistura de polimerização e comprometem as propriedades do produto acabado em um ponto onde os benefícios em potencial do processo RAFT não podem ser demonstrados.

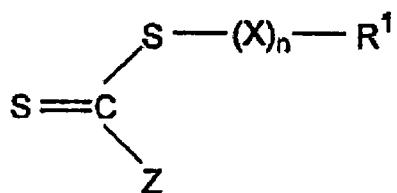
## SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Seria assim desejável prover um método para produzir uma dispersão aquosa de partículas de polímero que pode demonstrar as vantagens da polimerização RAFT usando técnicas de polimerização em emulsão convencionais sem a necessidade de tensoativos convencionais.

5               conseqüentemente, em um primeiro aspecto, a presente invenção provê um método para preparar uma dispersão aquosa de partículas de polímero compreendendo as seguintes etapas:

- 10              (i) preparar uma dispersão tendo uma fase aquosa contínua, uma fase orgânica dispersa compreendendo um ou mais monômeros etilicamente insaturados, e um agente RAFT anfifílico como um estabilizador para referida fase orgânica, e
- 15              (ii) polimerizar referidos um ou mais monômeros etilicamente insaturados sob o controle de referido agente RAFT anfifílico pra formar referida dispersão aquosa de partículas de polímero.

15               Em um segundo aspecto, a presente invenção provê um agente RAFT anfifílico de fórmula geral (4a)



(4a)

em que cada X é independentemente um resíduo de um monômero polimerizável,

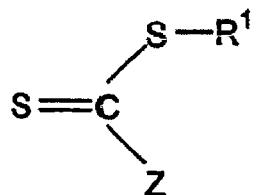
n é 1 a 100;

20              R<sup>1</sup> é -CH(CH<sub>3</sub>) COOH, -CH(CO<sub>2</sub>H)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, ou -CH(CH<sub>3</sub>)CONR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, onde R<sup>a</sup> e R<sup>b</sup> são iguais ou diferentes e independentemente selecionados dentre H, alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcóxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arila C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, alquilarila C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> ou heteroarila C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, cada sendo substituído com um ou mais grupos hidrofílicos selecionados dentre CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>R', -SO<sub>3</sub>H,

-OSO<sub>3</sub>H, -SOR', -SO<sub>2</sub>R', -OP(OH)<sub>2</sub>, -P(OH)<sub>2</sub>, PO(OH)<sub>2</sub>, -OH, -OR', -(OCH<sub>2</sub>-CHR)<sub>w</sub>-OH, -CONH<sub>2</sub>, CONHR', CONR'R'', -NR'R'', N<sup>+</sup>R'R''R''', onde R é selecionado dentre alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, w é 1 a 10, R', R'' e R''' são independentemente selecionados dentre alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> e arila C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> e que são opcionalmente substituídos com um ou mais substituintes hidrofilicos selecionados dentre -CO<sub>2</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -OSO<sub>3</sub>H, -OH, - (COCH<sub>2</sub>CHR)<sub>w</sub>-OH, -CONH<sub>2</sub>, -SOR e SO<sub>2</sub>R e sais dos mesmos, e

Z é selecionado dentre alquila opcionalmente substituída, arila opcionalmente substituída, arilalquila opcionalmente substituída, alquiltio 10 opcionalmente substituído, ariltio opcionalmente substituído, arilalquiltio opcionalmente substituído, e acilamino opcionalmente substituído.

Em um terceiro aspecto, da presente invenção provê um agente RAFT de fórmula geral (5a)



(5a)

onde R<sup>1</sup> é -CH(CH<sub>3</sub>) COOH, -CH(CO<sub>2</sub>H)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, ou -CH(CH<sub>3</sub>)CONR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, 15 onde R<sup>a</sup> e R<sup>b</sup> são iguais ou diferentes e independentemente selecionados dentre H, alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcóxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arila C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, alquilarila C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> ou heteroarila C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, cada sendo substituído com um ou mais grupos hidrofilicos selecionados dentre CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>R', -SO<sub>3</sub>H, -OSO<sub>3</sub>H, -SOR', -SO<sub>2</sub>R', -OP(OH)<sub>2</sub>, -P(OH)<sub>2</sub>, PO(OH)<sub>2</sub>, -OH, -OR', -(OCH<sub>2</sub>-CHR)<sub>w</sub>-OH, -CONH<sub>2</sub>, CONHR', CONR'R'', -NR'R'', N<sup>+</sup>R'R''R''', onde R é selecionado 20 dentre alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, w é 1 a 10, R', R'' e R''' são independentemente selecionados dentre alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> e arila C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> e que são opcionalmente substituídos com um ou mais substituintes hidrofilicos selecionados dentre -CO<sub>2</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -OSO<sub>3</sub>H, -OH, - (COCH<sub>2</sub>CHR)<sub>w</sub>-OH, -CONH<sub>2</sub>, -SOR e SO<sub>2</sub>R

e sais dos mesmos, e

Z é selecionado dentre alquila opcionalmente substituída, arila opcionalmente substituída, arilalquila opcionalmente substituída, alquiltio opcionalmente substituído, ariltio opcionalmente substituído, arilalquiltio 5 opcionalmente substituído, e acilamino opcionalmente substituído.

Deve ser entendido que apesar do segundo e terceiro aspectos da invenção não serem destinados a englobar agentes RAFT conhecidos, o primeiro aspecto da invenção refere-se ao uso de qualquer agente RAFT anfifílico apropriado, mesmo os que podem ter sido descritos na técnica 10 anterior.

Em um quarto aspecto, a invenção provê um método para preparar agentes RAFT por adição conjugada de um composto ditiocarbonila para um composto  $\alpha,\beta$ -insaturado carbonila ou tiocarbonila.

#### DESCRIÇÃO DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

Como usado aqui, salvo indicado em contrário, o termo "dispersão aquosa" denota um sistema polifásico tendo uma fase orgânica dispersa e uma fase aquosa contínua. A fase orgânica pode ser uma fase monômero, uma fase polímero ou uma mistura das mesmas e pode incluir outros componentes líquidos, sólidos ou semi-sólidos conhecidos na técnica, 15 como pigmentos, estabilizadores e plastificantes. A fase orgânica pode ser também um sistema polifásico, como uma emulsão água-em-óleo. Onde a fase orgânica é um líquido, a dispersão pode ser também referida como uma emulsão. Quando a fase orgânica é um sólido ou semi-sólido, então a dispersão pode ser referida como uma suspensão coloidal. No campo de 20 revestimento de superfícies, estas suspensões coloidais são com freqüência referidas como emulsões, e o processo para a sua preparação é chamado polimerização em emulsão, apesar de um termo mais preciso para a dispersão aquosa final de partículas de polímero ser "látex".

Como usado aqui, salvo indicado em contrário, o termo

"agente RAFT anfifílico" refere-se a um agente RAFT que tem uma estrutura com tanto regiões hidrofilicas e hidrofóbicas como que o agente demonstra propriedades semelhantes a tensoativo.

Como usado aqui, salvo indicado em contrário, o termo "estabilizador" denota um composto anfifílico capaz de estabilizar uma dispersão de coalescer. Quando o estabilizador está atuando para estabilizar uma fase orgânica de líquido disperso em uma fase aquosa contínua, o estabilizador também pode ser referido como um emulsificador.

Conseqüentemente, uma referência a um agente RAFT anfifílico atuando como um estabilizador é uma referência a um agente RAFT anfifílico que estabiliza uma dispersão de coalescer, ou forma uma micela. O método pelo que o agente RAFT anfifílico alcança estabilização da fase orgânica dispersa no meio aquoso irá depender, em grande parte, do método de polimerização usado. Por exemplo, em um processo de polimerização em emulsão convencional, de acordo com a invenção, acredita-se que a polimerização de agente RAFT anfifílico com monômero adicionado no meio aquoso produz uma dispersão de fase orgânica estabilizada no meio aquoso. A fase orgânica estabilizada compreende monômero e agente RAFT anfifílico que, devido à polimerização, é tornada não lábil (isto é, não livremente trocando com outras fases orgânicas dispersas ou dissolvendo na fase aquosa circundante). Em técnicas de polimerização em suspensão ou mini-emulsão, a estabilização pelo agente RAFT anfifílico ocorre, como se acredita, pelo menos inicialmente, em um modo muito parecido com os tensoativos e agentes estabilizantes convencionais.

O método da presente invenção provê, com vantagem, a capacidade de formar uma dispersão aquosa de partículas de polímero sem a necessidade de tensoativos convencionais. Além disso, o método provê meios para formar as partículas de polímero sob polimerização controlada por RAFT.

A presente invenção contempla um método para preparar uma rede ampla de dispersões aquosas de partículas de polímero. Particularmente, o método é particularmente apropriado para preparar dispersões para uso em aplicações de tinta, selante, revestimento base e adesivo.

5 O método da presente invenção pode ser usado em processos de polimerização em suspensão, mini-emulsão e emulsão convencionais. Em todos estes processos prefere-se que o agente RAFT anfifílico não associe com ou estabilize as gotículas de monômero de reservatório na fase aquosa que, por fim, não são destinados a se desenvolver em uma partícula de  
10 polímero. Caso isto ocorra, acredita-se que o controle sobre o peso molecular e polidispersidade das partículas de polímero resultantes será afetado de modo adverso. Para minimizar ou evitar esta associação ou estabilização de gotículas de monômero de reservatório, o modo em que a dispersão na etapa  
15 (i) do método da presente invenção é preparado pode variar dependendo do método de polimerização empregado. Por exemplo, em polimerização em emulsão convencional, prefere-se que a dispersão da etapa (i) seja preparada por formação de uma solução de agente RAFT anfifílico em água e polimerização de monômero etenicamente insaturado adicionado sob o controle de agente RAFT anfifílico.

20 Quando aplicado a polimerização em emulsão, prefere-se também que a adição de monômero seja limitada de modo a evitar a formação de gotículas de monômero em água até os agentes RAFT solúveis em água terem sofrido uma polimerização suficiente com monômero para se tornarem insolúveis em água. Acredita-se que esta abordagem torna o agente RAFT  
25 anfifílico não lábil, produzindo uma fase orgânica estabilizada que, por conveniência, será a seguir referida como uma micela não lábil. Acredita-se que isto evita de modo eficaz os agentes RAFT anfifílicos de migrarem individualmente através da fase aquosa e, assim, reduz o potencial para os agentes se associarem com ou estabilizarem as gotículas de monômero no

reservatório na fase aquosa. consequentemente, neste estágio, mais monômero pode ser adicionado em uma maior taxa para intumescer as micelas não lábeis sem formar gotículas de monômero "estabilizadas" na fase aquosa. A micela intumescida resultante, ou fase orgânica dispersa compreendendo monômero, 5 é convenientemente estabilizada de coalescer pelos agentes RAFT anfifílicos, e pode facilitar outra polimerização de monômero para formar a dispersão aquosa desejada de partículas de polímero.

Se agente RAFT anfifílico adicional for adicionado durante a polimerização em emulsão convencional de partículas novas ou em 10 crescimento, também prefere-se que o agente RAFT anfifílico seja solúvel em água e que a taxa de adição de monômero durante a adição de agente RAFT anfifílico seja limitada de modo a evitar a formação de gotículas de monômero no reservatório na fase aquosa.

O método da presente invenção , quando aplicado a 15 polimerização em emulsão convencional, preferivelmente realizada em um processo de adição contínuo ou semi-contínuo em vez de um processo em batelada. Neste aspecto, um processo em batelada irá resultar provavelmente na situação onde o agente RAFT anfifílico pode associar com ou estabilizar as 20 gotículas de monômero que por fim não irão se desenvolver em uma partícula de polímero. Se o processo em batelada for usado, prefere-se que a técnica de mini-emulsão seja usada.

No caso de polimerização em mini-emulsão e suspensão, prefere-se que a dispersão da etapa (i) do método da presente invenção seja 25 preparada por formação de uma composição compreendendo agente RAFT anfifílico insolúvel em água e monômero etenicamente insaturado e combinando esta composição com água. Preferivelmente, os agentes RAFT anfifílicos neste caso são dissolvidos no monômero. Um modo preferido alternativo em que a dispersão da etapa (i) pode ser preparada envolve a formação de uma composição compreendendo agente RAFT anfifílico

insolúvel em água e água, e combinando esta composição com monômero etilenicamente insaturado. Por uso de agentes RAFT anfifílicos insolúveis em água, acredita-se que os agentes essencialmente se tornam irreversivelmente associados com o monômero e são efetivamente evitados de migrar individualmente através da fase aquosa. Como discutido acima, este efeito reduz o potencial para os agentes se associarem com ou estabilizar as gotículas de monômero no reservatório na fase aquosa.

Por "composição" significa um coletivo de componentes que, quando combinados, formam uma solução, dispersão ou mistura.

Quando se faz referência a "combinação desta composição", significa-se que a composição é combinada de modo a formar a dispersão. Neste aspecto, meios para promover a formação de uma dispersão, como aplicação de cisalhamento à composição combinada, são bem conhecidos na técnica. No caso de formar uma composição compreendendo agente RAFT anfifílico insolúvel em água, pode ser necessário submeter esta composição a meios para formar uma dispersão antes da composição ser combinada com monômero etilenicamente insaturado.

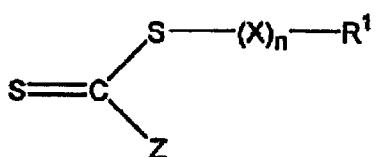
Geralmente, um agente RAFT anfifílico insolúvel em água não deve formar uma solução límpida quando adicionado a água.

No caso de polimerização em mini-emulsão ou suspensão, também é preferível que RAFT anfifílico suficiente seja usado para estabilizar substancialmente todo o monômero presente. Por exemplo esta abordagem, todas as gotículas de monômero devem se tornar partículas e as gotículas de monômero no reservatório são substancialmente evitadas. consequentemente, em contraste com um processo em emulsão convencional, prefere-se que estes processos sejam realizados como um processo em batelada. NO entanto, quando a polimerização é realizada como um processo em batelada, prefere-se que não esta substancialmente presente agente RAFT anfifílico solúvel em água em qualquer tempo durante a reação. No entanto, uma mini-emulsão

realizada inicialmente como um processo em batelada pode ser subseqüentemente adaptada para prosseguir em um processo de adição contínuo através da adição de mais monômero e agente RAFT anfifílico. Sob estas circunstâncias, prefere-se adicionar agentes RAFT solúveis em água, e a  
5 adição ocorre em tal tempo onde substancialmente todo o monômero presente é ou dissolvido na fase água ou solvatado em polímero que foi formado. Uma vez este estado obtido, mais monômero e agente RAFT solúvel em água podem ser adicionados ao sistema de reação. No entanto, neste caso, prefere-se que o monômero seja adicionado em tal taxa de modo a evitar a formação  
10 de gotículas de monômero livres enquanto ainda estão presentes agentes RAFT solúveis em água.

Onde o método da presente invenção é aplicado em polimerização em mini-emulsão e suspensão, também é possível incorporar partículas sólidas e/ou polímeros pré-formados dentro da fase dispersa de partículas de polímero. Além disso, apesar de menos preferido, também é possível conduzir as polimerizações em mini-emulsão na presença de agentes RAFT anfifílicos solúveis em água.

Os agentes RAFT anfifílicos apropriados para uso na presente invenção incluem os de fórmula geral (4)



(4)

20 em que cada X é independentemente um resíduo polimerizado de um monômero etilenicamente insaturado, n é um inteiro de 0 a 100, preferivelmente de 0 a 60, mais preferivelmente de 0 a 30, R<sup>1</sup> é um grupo orgânico opcionalmente substituído com um ou mais grupos hidrofilicos e Z é qualquer grupo que pode promover reatividade suficiente do grupo  
25 tiocarbonila para a adição de radical enquanto não retardando a taxa de

fragmentação na extensão de que ocorre um retardo inaceitável de polimerização. Os grupos R<sup>1</sup> preferidos são alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcóxi arila ou heteroarila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cada sendo substituído com um ou mais grupos hidrofilicos selecionados dentre CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>R', -SO<sub>3</sub>H, -OSO<sub>3</sub>H, -SOR', -SO<sub>2</sub>R', -OP(OH)<sub>2</sub>, -P(OH)<sub>2</sub>, PO(OH)<sub>2</sub>, -OH, -OR', -(OCH<sub>2</sub>-CHR)<sub>w</sub>-OH, -CONH<sub>2</sub>, CONHR', CONR'R'', -NR'R'', N<sup>+</sup>R'R''R''', onde R é selecionado dentre alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, w é 1 a 10, R', R'' e R''' são independentemente selecionados dentre alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> e arila C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> e que são opcionalmente substituídos com um ou mais substituintes hidrofilicos selecionados dentre -CO<sub>2</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -OSO<sub>3</sub>H, -OH, - (COCH<sub>2</sub>CHR)<sub>w</sub>-OH, -CONH<sub>2</sub>, -SOR e SO<sub>2</sub>R e sais dos mesmos. Os grupos R<sup>1</sup> particularmente preferidos incluem, mas não são limitados a -CH(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>H, -CH(CO<sub>2</sub>H)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H-, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H. Os grupos Z preferidos incluem, alcóxi opcionalmente substituído, arilóxi opcionalmente substituído, alquila opcionalmente substituída, arila opcionalmente substituída, heterociclica opcionalmente substituída, arilalquila opcionalmente substituída, alquiltio opcionalmente substituído, arilalquiltio opcionalmente substituído, dialcóxi ou diarilóxi fosfinil [-P(=O)OR<sup>2</sup><sub>2</sub>]<sup>1</sup>, dialquil ou diaril-fosfinil [-P(=O)R<sup>2</sup><sub>2</sub>]<sup>1</sup>, acilamino opcionalmente substituído, acilimino opcionalmente substituído, amino opcionalmente substituído, R<sup>1</sup>-(X)<sub>n</sub>-S-, e uma cadeia de polímero formada por qualquer mecanismo, em que R<sup>1</sup>; X e n são como definidos acima e R<sup>2</sup> é selecionado dentre o grupo compreendendo alquila C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> opcionalmente substituída, alquenila C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> opcionalmente substituída, arila opcionalmente substituída, heterociclica opcionalmente substituída, aralquila opcionalmente substituída, alcarila opcionalmente substituída. Os grupos Z particularmente preferidos incluem, mas não são limitados a -CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), alquila C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>



onde e é 2 a 4, e -SR<sup>3</sup> onde R<sup>3</sup> é selecionado dentre alquila C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>.

Os substituintes opcionais preferidos para grupos R<sup>2</sup> e Z

incluem epóxi, hidróxi, alcóxi, acila, acilóxi, carbóxi (e sais) ácido sulfônico, (e sais), alcóxi-, ou arilóxi-, carbonila, isocianato, ciano, silila, halo e dialquilamino.

Na seleção de ambos os grupos R<sup>1</sup> e Z para agentes RAFT  
 5 anfifílicos de fórmula (4), os agentes resultantes de uma combinação de grupos R<sup>1</sup> e Z particularmente preferidos são também particularmente preferidos. Onde o grupo hidrofilico é -N<sup>+</sup>R'R"R", estes serão contra-ânion associado.

Outros agentes RAFT anfifílicos apropriados incluem os de  
 10 fórmula (4) acima em que R<sup>1</sup> é um grupo orgânico, opcionalmente substituído com um ou mais grupos hidrofóbicos. Neste caso, Z é preferivelmente um grupo orgânico opcionalmente substituído com um ou mais grupos hidrofílicos.

Os termos "arila" e "heteroarila" como usados aqui referem-se  
 15 a qualquer substituinte que inclui ou consiste de um ou mais anéis aromático ou heteroaromático respectivamente, e que é fixado via um átomo no anel. Os anéis podem ser sistemas de anel mono- ou policíclicos, apesar de anéis de 5 ou 6 membros mono ou bicíclicos serem preferidos. Os exemplos de anéis apropriados incluem mas não são limitados a benzeno, bifenila, terfenila,  
 20 quaterfenila, naftaleno, tetrahidronaftaleno, 1-benzil naftaleno, antraceno, dihidroantraceno, benzantraceno, dibenzantraceno, fenantraceno, perileno, piridina, 4-fenil piridina, 3-fenil piridina, tiofeno, benzotiofeno, naftotiofeno, tianreno, furano, benzofurano, pireno, isobenzofurano, cromeno, xanteno, fenoxatiina, pirrol, imidazol, pirazol, pirazina, pirimidina, piridazina, indol,  
 25 indolizina, isoindol, purina, quinolina, isoquinolina, ftalazina, quinoxalina, quinazolina, pteridina, carbazol, carbolina, fenantridina, acridina, fenantrolina, fenazina, isotiazol, isooxazol, fenoxazina, e outros, cada sendo opcionalmente substituído.

Neste relatório, "opcionalmente substituído" significa que um

grupo pode ser ou não ainda substituído com um ou mais grupos selecionados dentre, mas não são limitados a alquila, alquenila, alquinila, arila, halo, haloalquila, haloalquenila, haloalquinila, haloarila, hidroxi, alcóxi, alquenilóxi, arilóxi, benzilóxi, haloalcóxi haloalquenilóxi, acetíleno, 5 carboximidila, haloariloxi, isociano, ciano, formila, carboxila, nitro, nitroalquila, nitroalquenila, nitroalquinila, nitroarila, alquilamino, dialquilamino, alquenilamino, alquinilamino, arilamino, diarilamino, benzilamino, imino, alquilmina, alquenilmina, alquinilimino, arilimino, benzilimino, dibenzilamino, acila, alquenilacila, alquinilacila, arilacila, 10 acilamino, diacilamino, acilóxi, alquilsulfoniloxi, arilsulfenilóxi, heterociclila, heterocicloxi, heterociclamino, halotereociclila, alquilsulfonila, arilsulfonila, alquilsolfinila, arilsolfinila, carboalcóxi, alquiltio, benziltio, aciltio, sulfonamido, sulfanila, grupos contendo sulfo e fósforo, alcoxisilila, silila, alquilsilila, alquilalcoxisilila, fenóxi silila, alquilfenóxi silila, alcoxifenóxi 15 silila, arilfenóxi silila, alofanila, guanidino, hidantoila, ureído, e ureíleno.

Os termos "halogênio e "halo" como usados aqui, salvo indicado em contrário, referem-se a I, Br, Cl e F.

Nas definições acima, o termo "alquila" usado sozinho ou em palavras de composto como "alqueniloxialquila", "alquiltio", "alquilamino" e 20 "dialquilamino" denota alquila de cadeia reta, ramificada ou cíclica, preferivelmente alquila C<sub>1-20</sub> ou cicloalquila. Os exemplos de alquila de cadeia reta e ramificada incluem metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, amila, isoamila, sec-amila, 1,2-dimetilpropila, 1,1-dimetil-propila, hexila, 4-metilpentila, 1-metil pentila, 2-metilpentila, 3- 25 metil pentila, 1,1-dimetil butila, 2,2-dimetil butila, 3,3 - dimetil butila, 1,2-dimetil butila. 1,3-dimetil butila, 1,2,2-trimetil propila, 1,1,2-trimetil propila, heptila, 5-metoxihexila, 1-metil hexila, 2,2-dimetil pentila, 3,3 dimetil pentila, 4,4 dimetil pentila, , 1,2 - dimetil pentila, 1,3 dimetil pentila, 1,4 dimetil pentila, 1,2,3-trimetil butila, 1,1,2 trimetil butila, 1,1,3 - trimetil butila, octila,

6-metil heptila, 1-metil heptila, 1,1,3,3 - tetrametil butila, nonila, 1-, 2-, 3-4, - 5, -6, 7 - metil octila, 1-, 2-, 3-, 4-, ou 5-etil heptila, 1-, 2-ou 3-propil hexila, decila, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-e 8- metil nonila, 1-2-, 3-, 4-, 5-ou 6-etil octila, 1-, 2-3, - ou 4-propil heptila, undecila, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- ou 9- metil decila, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-etil nonila, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-propil octila, 1-, 2-ou 3-butil heptila, 1-pentil hexila, dodecila, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-8-, 9- ou 10 metil undecila, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-e 8- etil -decila, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, propil nonila, 1-, 2-, 3-, 4-butil octila, 1-2-pentil heptila, e outros. Exemplos de alquila cíclica incluem grupos alquila mono- ou policíclicos como ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclo-hexila, ciclo-heptila, ciclooctila, ciclononila, ciclodecila e outros.

O termo "sal" denota uma espécie na forma ionizada, e inclui tanto sais de adição de ácido como sais de adição de base. No contexto da presente invenção, os sais apropriados são os que não interferem com a química de RAFT.

O termo "contra-ânion" denota uma espécie capaz de prover uma carga negativa para equilibrar a carga do cátion correspondente. Os exemplos de contra-ânions incluem  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$  e  $\text{PO}_3^{3-}$ .

O termo "alcóxi" denota alcóxi de cadeia reta ou ramificada, preferivelmente alcóxi  $\text{C}_{1-20}$ . Os exemplos de alcóxi incluem metóxi, etóxi, n-propóxi, isopropóxi e os diferentes isômeros butóxi.

O termo "alquenila" denota grupos formados de alcenos de cadeia reta ou ramificada ou cílicos, incluindo grupos alquila ou cicloalquila mono-, di- ou poli- insaturados etilenicamente , como previamente definido, preferivelmente alquenila  $\text{C}_{2-20}$ . Os exemplos de alquenila incluem vinila, alila, 1-metil vinila, butenil, iso-butenila, 3-metil-2-butenila, 1-pentenila, ciclopentenila, 1-metil-ciclopentenila, 1-hexenila, 3-hexenila, ciclo-hexenila, 1-heptenila, 3-heptenila, 1-octenila, ciclooctenila, 1-nonenila, 2-nonenila, 3-nonenila, 1-decenila, 3-decenila, 1,3-butadienila, 1,4-pentadienila, 1,3-

ciclopentadienila, 1,3-hexanodienila, 1,4-hexadienila, 1,3-ciclo-hexadienila, 1,4-ciclo-hexadienila. 1,3-ciclo-heptadienila, 1,3,5-ciclo-heptatrienila e 1,3,5,7-ciclooctatetraenila.

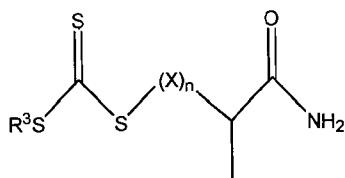
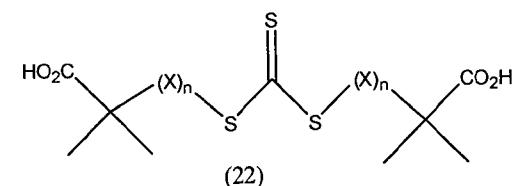
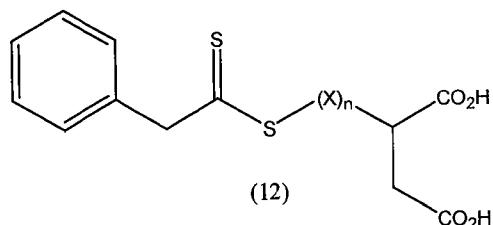
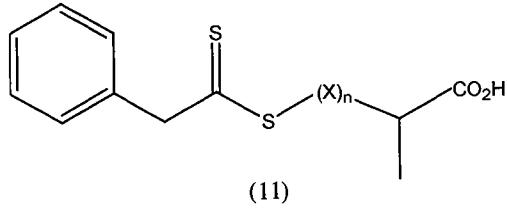
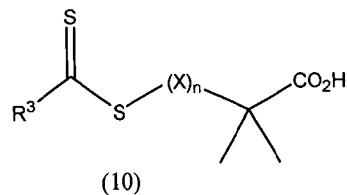
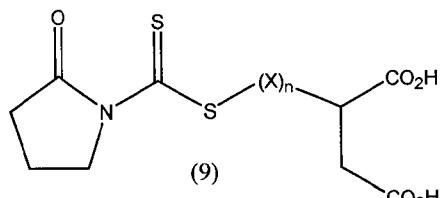
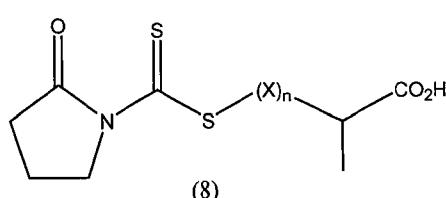
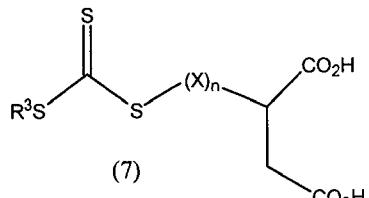
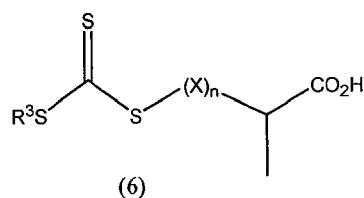
O termo "alquinila" denota grupos formados de alquino de cadeia reta ou ramificada ou cíclica, incluindo os estruturalmente similares a grupos alquila e cicloalquila como previamente definido, preferivelmente alquinila C<sub>2-20</sub>. Os exemplos de alquinila incluem etinila, 2-propinila e 2-ou 3-butinila.

O termo "acila" ou sozinho ou em palavras compostas como "acilóxi", "aciltio", "acilamino", ou "diacilamino" denota carbamoíla, um grupo acila alifático, e grupo acila contendo um anel aromático, que é referido como um anel acila aromático ou um heterocíclico, que é referido como acila heterocíclica, preferivelmente acila C<sub>1-20</sub>. Os exemplos de acila incluem carbamoíla; alcanoíla de cadeia reta ou ramificada, como formila, acetila, propanoíla, butanoíla, 2-metil propanoíla, pentanoíla, 2,2-dimetil propanoíla, hexanoíla, heptanoíla, octanoíla, nonanoíla, decanoíla, undecanoíla, dodecanoíla, tridecanoíla, tetradecanoíla, pentadecanoíla, hexadecanoíla, heptadecanoíla, octadecanoíla, nonadecanoíla, e icosanoíla, alcóxi carbonila, como metóxi carbonila, etóxi carbonila, t-butóxi carbonila, t-pentilóxi carbonila, e heptilóxi carbonila; cicloalquil carbonila, como ciclopripil carbonila, ciclobutil carbonila, ciclopentil carbonila e ciclo-hexil carbonila; alquil sulfonila, como metil sulfonila, e etil sulfonila, alcóxi sulfonila,, como metóxi sulfonila, e etóxi sulfonila, aroíla como benzoíla, tolusoíla e naftoíla, aralcanoíla, como fenil alcanoíla (por exemplo fenilacetila, fenil propanoíla, fenil butanoíla, fenil isobutilila, fenil pentanoíla, e fenil hexanoíla), e naftil alcanoíla (por exemplo naftilacetila, naftilpropanoíla, e naftil butanoíla; aralquenoíla, como fenil alquenoíla, (por exemplo fenil propenoíla, fenil butenoíla, fenil metacrioloíla, fenil pentenoíla, e fenil hexenoíla, e naftil alquenoíla, (por exemplo naftilpropenoíla, naftilbutenoíla, e naftil pentenoíla),

aralcóxi carbonila, como fenilalcóxi carbonila (por exemplo benzil carbonila), arilóxi carbonila, como fenóxi carbonila, e naftilóxi carbonila; arilóxi alcanoíla, como fenoxiacetila e fenoxipropionila, arilcarbamoíla, como fenil carbamoíla, ariltio carbamoíla, como fenil tio carbamoíla, arilgioxiloíla,  
5 como fenil gioxiloíla, e naftil gioxiloíla; arilsulfonila como fenil sulfonila e naftil sulfonila; heterociclocarbonila, heterocíclico alcanoíla, como tienil acetila, tienil propanoíla, tienil butanoíla, tienil pentanoíla, tienil hexanoíla, tiazol acetila, tiadiazolil acetila e tetrazolil acetila; heterociclo alquenoíla, como heterociclo propenoíla, heterociclo butenoíla, heterociclo pentenoíla, e  
10 heterociclo hexenoíla; e heterociclo gioxiloíla, como tiazolil gioxiloíla, e tienil gioxiloíla.

Os termos "heterocíclico", "heterociclila" e "heterociclo" como usados aqui sozinhos ou como parte de um termo como "heterocicloalquenoíla", heterocicloxi", ou "haloterociclolila" refere-se a anéis aromáticos, pseudo-aromáticos e não aromáticos, ou sistemas de anel que contém um ou mais heteroátomos selecionados dentre N, S e O, que podem ser opcionalmente substituídos. Preferivelmente, os anéis ou sistemas de anel tem 3 a 20 átomos de carbono. Os anéis ou sistemas de anel podem ser selecionados dentre os descritos acima em relação à definição de  
15 20 "heteroarila".

Os agentes RAFT anfifílicos mais preferidos incluem, mas não são limitados aos seguintes compostos:



onde  $R^3$ ,  $X$  e  $n$  são como previamente definidos.

Quando selecionando um RAFT anfifílico para uso de acordo com o método da presente invenção, prefere-se que ele demonstre estabilidade hidrolítica sob as condições de polimerização. Neste aspecto,

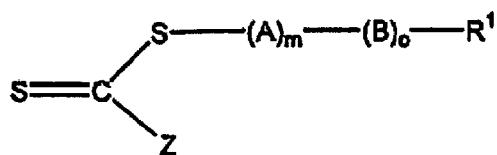
agentes RAFT anfifílicos de tritiocarbonila são particularmente preferidos.

Um aspecto importante de agentes RAFT anfifílicos com fórmula (4) é a natureza de seu caráter anfifílico. O caráter anfifílico pode ser provido através de diferentes combinações de regiões hidrofilicas e hidrofóbicas. Preferivelmente, os agentes RAFT anfifílicos derivam seu caráter anfifílico de :

- 1) uma combinação de uma extremidade hidrofóbica e uma terminação hidrofílica, em que o grupo Z provê propriedades hidrofóbicas para uma extremidade, e R<sup>1</sup> e -(X)<sub>n</sub>- provê propriedades hidrofilicas para a outra extremidade. Neste caso, -(X)<sub>n</sub>- pode ser derivado de monômero hidrofílico ou ser um copolímero afilado que se torna progressivamente hidrofílico para R<sup>1</sup>; ou
- 2) uma combinação de uma extremidade hidrofóbica e uma extremidade hidrofílica; em que o grupo Z provê propriedades hidrofílicas para uma extremidade, e R<sup>1</sup> e -(X)<sub>n</sub>- provêem propriedades hidrofóbicas para a outra extremidade. Neste caso, -(X)<sub>n</sub>- pode ser derivado de monômero hidrofóbico ou pode ser um copolímero afilado que se torna progressivamente hidrofóbico para R<sup>1</sup>; ou
- 3) uma combinação de uma extremidade hidrofóbica e uma extremidade hidrofílica, em que o grupo Z e -(X)<sub>n</sub>- provêem propriedades hidrofóbicas para uma extremidade, e R<sup>1</sup> provê propriedades hidrofilicas para a outra extremidade, ou
- 25 4) uma combinação de uma extremidade hidrofóbica e uma extremidade hidrofílica, em que o grupo Z provê propriedades hidrofóbicas para uma extremidade, -(X)<sub>n</sub>- provê propriedades hidrofilicas para a outra extremidade, e R<sup>1</sup> é hidrofóbico de modo que o efeito claro de -(X)<sub>n</sub>- e R<sup>1</sup> consiste em prover um caráter

hidrofílico para esta extremidade; ou

- 5) uma combinação de extremidades hidrofílicas e seção de meio hidrofóbica, em que  $Z = -S-(X)_n-R^1$ , em que cada  $R^1$  pode ser igual ou diferente e provê propriedades hidrofílicas para cada extremidade, e em que  $-(X)_n-$  provê propriedades hidrofóbicas para a seção do meio, ou
- 10) uma combinação de propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas dentro de  $-(X)_n-$ , em que a porção do grupo  $-(X)_n-$  mais próxima de  $R^1$  provê as propriedades hidrofílicas e a porção do grupo  $-(X)_n-$  mais próxima do grupo tiocarboniltio provê as propriedades hidrofóbicas. Neste caso,  $-S-(X)_n-$  de fórmula (4) pode ser ainda representado como  $-(A)_m-(B)_o-$  de modo a prover um copolímero em bloco que tem a seguinte fórmula geral (13);



(13)

onde a fórmula (13) é um subconjunto de fórmula (4) onde  $-(X)_n-$  é  $-(A)_m-(B)_o-$  e onde cada A e B é independentemente um resíduo polimerizado de um monômero etilicamente insaturado e de modo que  $-(A)_m-$  provê propriedades hidrofóbicas e  $-(B)_o-$  provê propriedades hidrofílicas, e m e o são números inteiros na faixa de 1 a 99, preferivelmente de 1 a 50, mais preferivelmente de 1 a 30, mais preferivelmente de 1 a 15, e Z é como descrito acima. Z também pode ser escolhido de modo que sua polaridade combina com a de  $-(A)_m-$ , para melhorar o caráter hidrofóbico global para esta extremidade do agente RAFT. Além do caráter hidrofílico provido por  $-(B)_o-$ ,  $R^1$  também pode ser hidrofílico e melhorar o

caráter hidrofílico global para esta extremidade do agente RAFT, ou  $R^1$  pode ser hidrofóbico desde que o efeito claro de  $-(B)_o-$  e  $R^1$  resulta em um caráter hidrofílico global para esta extremidade do agente RAFT, ou

- 5        7) uma combinação de extremidades hidrofílicas e uma seção de meio hidrofóbica, em que Z, de fórmula geral (13) é  $-S-(A)_m-(B)_o-R^1$ , em que  $-(A)_m-$  e  $-(B)_o-$  são como definidos acima. Cada  $R^1$  pode ser igual ou diferente e a combinação de  $(B)_o-R^1$  provê propriedades hidrofílicas globais para uma extremidade e a combinação de  $-(B)_o-R^2$  provê propriedades hidrofílicas globais para a outra extremidade. A porção hidrofóbica deste tipo de agente RAFT anfifílico é derivada de  $-(A)_m-$ .

10      Preferivelmente, os agentes RAFT anfifílicos usados de acordo com o método da presente invenção são escolhido de modo que seu caráter 15 anfifílico é feito para se adequar ao modo particular de polimerização em emulsão a ser empregada. Neste aspecto, os números inteiros m e o definidos na fórmula geral (13) podem ser selecionados de modo que:

- 20      i) para polimerização em emulsão convencional, m preferivelmente está na faixa de 1 a 20, mais preferivelmente 1 a 15 e mais preferivelmente 1 a 10 (sendo em valores menores dentro das faixas preferidas para monômeros mais hidrofóbicos, e em maiores valores dentro destas faixas preferidas para monômeros menos hidrofóbicos), o preferivelmente está na faixa de 1 a 30, mais preferivelmente 1 a 10 e mais preferivelmente 1 a 5 se (b) for derivado de um monômero iônico; e o preferivelmente está na faixa 25 de 1 a 80, mais preferivelmente 1 a 40, e mais preferivelmente 1 a 30 se (b) for derivado de um monômero não iônico;
- ii) para polimerização em mini- emulsão e suspensão, m é 1 ou maior, preferivelmente m é 5 ou maior, mais preferivelmente m é 10 ou

maior; o é como definido acima para polimerização em emulsão convencional.

Reconhece-se que os limites definidos para os agentes RAFT anfifílicos ou desta invenção são os necessários para os mesmos se tornarem estabilizadores adequados para a dispersão aquosa da fase orgânica. Geralmente, outra polimerização de monômeros ou vários tipos devem dar valores de n limitados pela quantidade de polímero polimerizado por agente RAFT ativo.

Estes valores de n podem ser substancialmente maiores do que

10 100.

Conseqüentemente, como um estabilizador, os agentes RAFT anfifílicos estabilizam a fase orgânica dispersa da coalescência através de interações interfaciais, em que a extremidade hidrofílica se orienta na fase aquosa e a extremidade hidrofóbica se orienta na fase orgânica.

15 A fase orgânica dispersa pode ser também estabilizada por outros estabilizadores como tensoativos convencionais ou qualquer outro agente tensoativo. Os versados irão notar a faixa de tensoativos apropriados para este fim. Preferivelmente, a fase orgânica dispersa é estabilizada por somente o agente RAFT anfifílico.

20 Durante a polimerização, a fase orgânica dispersa irá tipicamente consistir de polímero e um ou mais monômeros etenicamente insaturados. No entanto, outros componentes como solvente orgânico ou partículas de semente também podem estar presentes na fase orgânica. Dependendo da natureza da polimerização, iniciador ou componentes dos 25 mesmos também podem estar presentes na fase orgânica.

O uso de partículas de sementes em polimerização em emulsão convencional é uma técnica bem estabelecida. Tipicamente, estas partículas estão na forma de partículas de polímero e elas são selecionadas de modo que tem a capacidade de intumescer nos monômeros usados. Um versado na

técnica deve prontamente notar critérios para consideração na seleção de partículas de sementes apropriadas para um dado sistema de reação.

A dispersão da fase orgânica na fase aquosa contínua é geralmente obtida por agitação da mistura, por exemplo por algum meio de cisalhamento. Os processos para a formação de dispersão e o papel de cisalhamento em técnicas de polimerização em emulsão, mini-emulsão e suspensão convencionais são prontamente bem conhecidos na técnica.

De acordo com o método da presente invenção, os monômeros etilenicamente insaturados são polimerizados sob o controle de agente RAFT anfifílico pra formar uma dispersão aquosa de partículas de polímero.

A polimerização irá geralmente requerer iniciação de uma fonte de radicais livres. A fonte de iniciação de radicais pode ser provida por qualquer método apropriado de geração de radicais livres, como a cisão homolítica termicamente induzida de composto(s) apropriado(s) (iniciadores térmicos como peróxidos, peroxiésteres, ou composto azo), a geração espontânea de monômeros (por exemplo estireno), sistemas de iniciação redox, sistemas de iniciação fotoquímica, ou radiação de alta energia, como feixe de elétrons, radiação X ou gama. O sistema de iniciação é escolhido de modo que sob as condições de reação, não se tem uma interação adversa substancial do iniciador ou dos radicais de iniciação com o agente RAFT anfifílico sob as condições da reação. O iniciador deve idealmente ter também a solubilidade requerida no meio de reação.

Os iniciadores térmicos são escolhidos para ter uma meia-vida apropriada na temperatura de polimerização. Estes iniciadores podem incluir um ou mais dos seguintes compostos:

2,2'-azobis (isobutironitrila), 2,2'-azobis (2-cianobutano), dimetil 2,2'-azobis (isobutirato), 4,4'-azobis (4-ácido cianovalérico), 1,1'-azobis (ciclo-hexanocarbonitrila), 2-(t-butilazo)-2-cianopropano, 2,2'-azobis {2-metil-N-[1,1-bis (hidroximetil)-2-hidroxietil] propionamida} 2,2'-azobis [2-

metil-N-(2-hidroxietil) propionamida], di-cloridrato de 2,2'-azobis (N,N'-dimetilenoisobutiramida), di-cloridrato 2,2'-azobis (2-amidinopropano), 2,2'-azobis (N,N'- dimetilenoisobutiramida), 2,2'-azobis {2-metil-N-[1,1-bis (hidroximetil)-2-hidroxietil] propionamida}, 2,2'-azobis {2-metil-N-[1,1-bis (hidroximetil)2-etyl] propionamida}, 2,2'-azobis [2-metil-N(2-hidroxietil) propionamida], 2,2'-azobis (isobutiramida) diidratada, 2,2'-azobis (2,2,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis (2-metilpropano), peroxyacetato de t-butila, peroxybenzoato de t-butila, peroxyneodecanoato de t-butila, isobutirato de t-butil peróxi, peroxyipivalato de t-amila, peroxyipivalato de t-butila, peroxidicarbonato de diisopropila, peroxidicarbonato de diciclo-hexila, peróxido de dicumila, peróxido de dibenzoíla, peróxido de dilauroíla, peroxidissulfato de potássio, peroxidissulfato de amônio, hiponitrito de di-t-butila, hiponitrla de dicumila. Esta lista não é exaustiva.

Os sistemas iniciadores fotoquímicos são escolhidos para ter a solubilidade requerida no meio de reação e tem um rendimento quantitativo apropriado para produção de radicais sob as condições da polimerização. Os exemplos incluem derivados de benzoína, benzofenona, óxidos de fosfina de acila, e sistemas foto-redox.

Os sistemas de iniciador redox são escolhidos para ter a solubilidade requerida no meio de reação e ter a taxa apropriada de produção de reação sob as condições da polimerização, estes sistemas iniciadores podem incluir, mas não são limitados a combinações de seguintes oxidantes e redutores:

Oxidantes: potássio, peroxidissulfato, peróxido de hidrogênio, hidroperóxido de t-butila.

Redutores: ferro (II), titânio (III), tiosulfato de potássio, bissulfito de potássio.

Outros sistemas iniciadores apropriados são descritos nos textos recentes. Ver, por exemplo, Moad e Solomon, "The Chemistry of Free

"Radical Polymerization" Pergamon, Londres, 1995, pag. 53-95.

Os sistemas iniciadores preferidos para processos convencionais e mini-emulsão são os que são apreciavelmente solúveis em água. Os iniciadores apropriados solúveis em água incluem, mas não são limitados a 4,4'-azobis (4-ácido cianovalérico), 2,2'-azobis {2-metil-N-[1,1-bis (hidroximetil)-2-hidróxi etil] propionamida}, 2,2'-azobis [2-metil-N-(2-hidroxietil) propionamida], 2,2'-azobis (N,N'-dimetilenoisobutiramidina), di-cloridrato de 2,2'-azobis (N,N'- dimetileno isobutiramidina), di-cloridrato de 1z (2-amidinopropano), 2,2'-azobis {2-metil-N-[1,1-bis (hidroximetil)-1-etil] propionamida}, 2,2'-azobis -[2-metil-N-(2-hidroxietil) propionamida], 2,2'-azobis (isobutiramida) diidratado, e derivados dos mesmos.

Os sistemas de iniciação preferidos para polimerização em suspensão são os que são apreciavelmente solúveis no monômero a ser polimerizado. Os iniciadores solúveis em monômero apropriados podem variar dependendo da polaridade do monômero, mas tipicamente devem incluir iniciadores solúveis em óleo, como compostos azo, exemplificados pelo material bem conhecido 2,2'-azobisisobutironitrila. A outra classe de compostos prontamente disponíveis são a classe de peróxido de acila e benzoíla assim como peróxidos de alquila como peróxidos de cumila e t-butila. Os hidroperóxidos como hidroperóxidos de t-butila e cumila são também amplamente usados. Um método conveniente de iniciação aplicável a processos em suspensão é a iniciação redox onde a produção dos radicais ocorre em temperaturas mais moderadas. Isto pode auxiliar a manter a estabilidade das partículas de polímero de processos de agregação induzida por calor.

A fase aquosa em um dado processo de polimerização também pode conter outros aditivos, por exemplo aditivos para regular o pH.

O método da presente invenção pode ser aplicado em muitas formas de polimerização em emulsão, por exemplo polimerização em

emulsão convencional, polimerização em mini-emulsão, polimerização de emulsão de semente e polimerização em suspensão. Quando o método é aplicado a tais processos, os mecanismos de polimerização atualmente aceitos para estes processos operam, como se acredita. No entanto, os processos 5 empregando o método da presente invenção são distintos por um agente RAFT anfífilico atuando como um estabilizador, e a polimerização estando sob o controle do agente RAFT anfífilico.

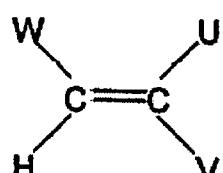
Conseqüentemente, quando o método da presente invenção é aplicado em uma polimerização em emulsão convencional, os agentes RAFT 10 anfífilicos estão presentes quando a polimerização é iniciada, e crescem para se tornar micelas que são não lábeis e formam partículas. Por este processo, o agente RAFT anfífilico está localizado nos locais de reação durante os estágios iniciais de polimerização. Particularmente, a porção de RAFT hidrofóbica ativa é orientada para os locais de reação e pode efetivamente 15 ganhar controle sobre o processo de radical livre.

É um aspecto importante do método da presente invenção que o agente RAFT anfífilico ganhe controle sobre a polimerização, isto é, que a polimerização de monômeros prossiga sob um processo de radical livre mediado por RAFT. A fim de assegurar que a polimerização prossiga sob o 20 controle de agente RAFT anfífilico, prefere-se que o número de espécies RAFT seja maior do que a soma de radicais de iniciação alcançando o local de polimerização produzida através do curso da reação de modo a obter as características de peso molecular desejadas do polímero final. Geralmente, o número total de radicais de iniciação que entram nas partículas deve ser 25 menor que o número de agentes RAFT anfífilicos presentes no sistema. Preferivelmente, o número total de radicais de iniciação é menor que 50 por cento, mais preferivelmente menor que 20 por cento, e o número de agentes RAFT anfífilicos presentes.

De acordo com o método da presente invenção, após a

polimerização ter sido iniciada, e a reação está prosseguindo sob o controle do agente RAFT anfifílico, a polimerização pode ser mantida através da inserção de monômeros etilenicamente insaturados na extremidade viva do agente. A composição e arquitetura das partículas de polímero resultantes podem ser 5 adequadas através da seleção e adição controlada de monômero.

Uma ampla faixa de monômeros etilenicamente insaturados pode ser usada de acordo com o método da presente invenção. Os monômeros 10 apropriados são os que podem ser polimerizados por um processo de radical livre. Os monômeros devem ser também capazes de serem polimerizados com outros monômeros. Os fatores que determinam a capacidade de copolimerização de vários monômeros são bem documentados na técnica. Por exemplo, ver Greenlee, R.Z. em Polymer Handbook 3a. ed, (Brandup, J. e Immergut, E.H. ed.) Wiley, NY 1989, pag. II/53. Estes monômeros incluem os com a fórmula geral (14):



(14)

15 onde U e W são independentemente selecionados dentre o grupo consistindo de  $\text{-CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}^2$ ,  $\text{-COR}^2$ ,  $\text{-CSR}^2$ ,  $\text{-CSOR}^2$ ,  $\text{-COSR}^2$ ,  $\text{-CONH}_2$ ,  $\text{-CONHR}^2$ ,  $\text{-CONR}^2_2$ , hidrogênio, halogênio e alquila  $\text{C}_1\text{-C}_4$  opcionalmente substituída, onde os substituintes são independentemente selecionados dentre o grupo consistindo de hidroxi,  $\text{-CO}_2\text{H}$ ,  $\text{-CO}_2\text{R}^1$ ,  $\text{COR}^2$ ,  $\text{CSR}^2$ ,  $\text{-CSOR}^2$ ,  $\text{-CN-}$ ,  $\text{-CONH}_2$ ,  $\text{-CONHR}^2$ ,  $\text{-CONR}^2_2$ ,  $\text{-OR}^2$ ,  $\text{-SR}^2$ ,  $\text{-O}_2\text{CR}^2$ ,  $\text{-SCOR}^2$  e  $\text{-OCSR}^2$ ; e

20 V é selecionado dentre o grupo consistindo de hidrogênio,  $\text{R}^2$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{-CO}_2\text{R}^2$ ,  $\text{COR}^2$ ,  $\text{CSR}^2$ ,  $\text{-CSOR}^2$ ,  $\text{-CONH}_2$ ,  $\text{-CONHR}^2$ ,  $\text{-CONR}^2_2$ ,  $\text{-OR}^2$ ,  $\text{-SR}^2$ ,  $\text{-O}_2\text{CR}^2$ ,  $\text{-SCOR}^2$  e  $\text{-OCSR}^2$ ;

25 em que  $\text{R}^2$  é selecionado dentre o grupo consistindo de alquila  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  opcionalmente substituída, alquenila  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$  opcionalmente substituída,

- arila opcionalmente substituída, heteroarila opcionalmente substituída, carbociclica opcionalmente substituída, heterociclica opcionalmente substituída, aralquila opcionalmente substituída, heteroarilalquila opcionalmente substituída, alcarila opcionalmente substituída,  
 5 alquilheteroarila opcionalmente substituída, e cadeias de polímeros, em que os substituintes são independentemente selecionados dentre o grupo consistindo de alquilenooxidil (epóxi), hidróxi, alcóxi, acila, acilóxi, formila, alquilcarbonila, carbóxi, ácido sulfônico, alcóxi- ou arilóxi- carbonila, isocianato, ciano, silila, halo, amino, incluindo sais e derivados dos mesmos.  
 10 As cadeias de polímero preferidas incluem, mas não são limitada a óxido de polialquíleno, éter de poliaríleno, e éter de polialquíleno.

Os exemplos de monômeros incluem, mas não são limitados a anidrido maleico, N-alquil maleimida, N-aril maleimida, fumarato de dialquila, e monômeros ciclopolymerizáveis, ésteres de acrilato e metacrilato,  
 15 ácido acrílico e metacrílico, estireno, acrilamida, metacrilamida, e metacrilonitrila, misturas destes monômeros, e misturas destes monômeros com outros monômeros. Um versado na técnica deve reconhecer, a escolha de co-monômeros é determinada por suas propriedades estereoquímicas e eletrônicas. Os fatores que determinam a capacidade copolimerização de  
 20 vários monômeros são bem documentados na técnica. Por exemplo, ver Greenlee, R.Z. em Polymer Handbook 3a. ed, (Brandup, J. e Immergut, E.H. ed.) Wiley, NY 1989, pag. II/53.

Os exemplos específicos de monômeros etenicamente insaturados utilizáveis incluem os seguintes:

- 25 metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de propila (todos isômeros), metacrilato de butila (todos isômeros), metacrilato de 2-etil hexila, metacrilato de isobornila, ácido metacrílico, metacrilato de benzila, metacrilato de fenila, metacrilonitrila, alfa-metilestireno, acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de propila (todos isômeros), acrilato de butila

(todos isômeros), acrilato de 2-etil hexila, acrilato de isobornila, ácido acrílico, acrilato de benzila, acrilato de fenila, acrilonitrila, estireno, metacrilatos funcionais, acrilatos e estirenos selecionados dentre metacrilato de glicidila, metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de hidroxipropila (todos isômeros), metacrilato de hidroxibutila (todos isômeros), metacrilato de N,N-dimetil aminoetila, metacrilato de N,N-dietilaminoetila, metacrilato de trietileno glicol, anidrido itacônico, ácido itacônico, acrilato de glicidila, acrilato de 2-hidróxi etila, acrilato de hidroxipropila (todos isômeros), acrilato de hidróxi butila (todos isômeros), acrilato de N,N-dimetilaminoetila, acrilato de N,N- dietlaminoetila, acrilato de trietileno glicol, metacrilamida, N-metil acrilamida, N,N-dimetil acrilamida, N-terc-butil metacrilamida, N,n- butil metacrilamida, N-metilol metacrilamida, N-etylolo metacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-n-butilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-etylolacrilamida, ácido vinil benzóico (todos isômeros), dietilamino estireno ((todos isômeros), ácido alfa-metilvinil benzóico (todos isômeros), dietilamino alfa-metil estireno (todos isômeros), ácido p-vinilbenzeno sulfônico, sal de p-vinilbenzeno sulfônico sódio, metacrilato de trimetoxisilil propila, metacrilato de trietoxisililpropila, metacrilato de tributoxisililpropila, metacrilato de dimetoximetsilil propila, metacrilato de dietoximetsililpropila, metacrilato de dibutoximetsililpropila, metacrilato de diisopropoximetsililpropila, metacrilato de dimetoxisililpropila, metacrilato de dietoxisililpropila, metacrilato de dibutoxisililpropila, metacrilato de diisopropoxisililpropila, acrilato de trimetoxisililpropila, acrilato de trietoxisililpropila, acrilato de tributoxisililpropila, acrilato de dimetoximetsililpropila, acrilato de dietoximetsililpropila, acrilato de diisopropoximetsililpropila, acrilato de dimetoxisililpropila, acrilato de dietoxisililpropila, acrilato de dibutoxisililpropila, acrilato de diisopropóxi sililpropila, acetato de vinila, butirato de vinila, benzoato de vinila, cloreto de vinila, fluoreto de vinila, brometo de vinila, anidrido maleico, N-

fenilmaleimida, N-butil maleimida, N-vinilpirrolidona, N-vinil carbazol, butadieno, etileno e cloropreno. Esta lista não é exaustiva.

Como aplicado em uma polimerização em emulsão, polimerização em mini-emulsão e polimerização em suspensão convencionais, o método da presente invenção pode ser operado em batelada, semi-contínuo ou contínuo. Preferivelmente, a polimerização em emulsão convencional é operada em modos semi-contínuos ou contínuos, e a polimerização em mini-emulsão e polimerização em suspensão são operadas em modos em batelada.

Os modos semi-contínuos ou contínuos de operação conferem controle superior da arquitetura do polímero junto com controle sobre a polidispersidade do polímero. De acordo com estes modos de operação, monômero pode ser adicionado gradualmente ou em estágios, assim permitindo que diferentes monômeros ou outros aditivos sejam introduzidos durante o curso da reação. Em um teor de sólido elevado, partículas de polímero grandes podem não ser adequadamente estabilizadas. Neste caso, o agente RAFT anfifílico também pode ser adicionado à reação com o monômero a fim de reabastecer a superfície da partícula com porções estabilizantes. consequentemente a dispersão aquosa resultante das partículas de polímero irá tipicamente ser mais estável devido a reagente RAFT anfifílico extra atuando como para prover um maior efeito estabilizante por partícula de polímero.

Como aplicado em uma polimerização em emulsão convencional, o método da presente invenção é preferivelmente operado em modos semi-contínuos ou contínuos. Um método preferido de realizar estes modos compreende adicionar um agente RAFT anfifílico solúvel em água selecionado a um vaso de reação, junto com um iniciador térmico e água. Outros reagentes podem ser também adicionados se requerido, por exemplo tampões para regular o pH. Tipicamente, todos os reagentes usados são

essencialmente livres de oxigênio dissolvido e a solução de reação é purgada com um gás inerte, como nitrogênio, antes de iniciar a polimerização. A temperatura de solução é então aumentada de modo que o iniciador sofre cisão homolítica induzida termicamente. Monômero é então adicionada e a 5 polimerização pode prosseguir sob o controle de agente RAFT anfifílico. A adição de monômero neste estágio é mantida em uma taxa para evitar que se formem gotículas de monômero no reservatório, e é continuada a tal taxa até o tempo que monômero suficiente tenha sido adicionado para tornar o agente 10 RAFT anfifílico essencialmente insolúvel em água. Neste ponto, acredita-se que as micelas não lábeis se formem. Ainda monômero, que pode ser igual ou diferente, é então adicionado em uma maior taxa seja continuamente seja em estágios até ter ocorrido o grau desejado de polimerização, preferivelmente para dar um látex tendo um teor em sólidos próximo de 50%. O agente RAFT 15 anfifílico adicional pode ser adicionado durante o curso da polimerização, no entanto é preferível ajustar a taxa de adição de monômero como previamente descrito.

As variações técnicas dos modos semi-contínuos ou contínuos acima mencionado preferidos são também contempladas. Por exemplo, a polimerização pode ser inicialmente conduzida sem o uso de agente RAFT 20 anfifílico, por exemplo usando tensoativos convencionais e conduzindo a polimerização por polimerização de radical livre clássica. Em algum ponto durante a reação, o agente RAFT anfifílico solúvel em água é introduzido. O agente RAFT irá se associar com uma partícula de polímero em crescimento, e neste estágio, prefere-se que a taxa de adição de monômero seja ajustada 25 como previamente descrito. Através da adição polimerizada de monômero ao agente RAFT anfifílico, o agente se tornará ancorado na partícula em crescimento para assim atuar como um estabilizador. Neste estágio, os agentes RAFT anfifílicos adicionados se tornarão não lábeis e a taxa de adição de monômero pode ser aumentada. O progresso e a natureza da

polimerização subsequente irão depender da quantidade de agente RAFT anfifílico adicionado e quando ele é adicionado. Neste caso, o sistema de reação resultante deve conter tanto tensoativo convencional como agente RAFT anfifílico como estabilizadores, onde o agente RAFT anfifílico se tornou firmemente fixado na superfície de partículas em crescimento.

Como uma alternativa para o método acima, a polimerização pode ser inicialmente conduzida sob o controle de um agente RAFT anfifílico então deixada prosseguir por um processo de radical livre clássico. Neste caso, a pol sob o controle de RAFT pode ser continuada de modo a prover uma composição particular e um efeito arquitônico, isto é, polimerizando monômeros selecionados para ficarem localizados na superfície da partícula. Tendo obtido este efeito, subsequente polimerização pode então prosseguir sob um processo de radical livre clássico.

Onde o método da presente invenção é aplicado durante os estágios iniciais de uma polimerização em emulsão convencional, e sem outras espécies de tensoativos presentes, como previamente descrito, é preferível que a taxa de adição de monômero seja menor do que a taxa de polimerização. Sob estas condições, as partículas de polímero propagantes estabilizadas tem tempo para se formar e reagir com monômero adicionado a uma taxa suficiente pra evitar a formação de gotículas de monômero não estabilizadas. A formação de gotículas de monômero não estabilizadas neste estágio anterior na reação pode levar à formação de coágulo e maior polidispersidade das partículas de polímero formadas através da entrada de um radical de propagação na gotícula de monômero. As gotículas de monômero não estabilizadas também podem envelopar partículas de polímero em crescimento pequenas. À medida que a taxa de reação prossegue e o agente RAFT anfifílico se torna não lábil, os problemas associados com a formação de gotículas de monômero não estabilizadas se torna menos significante. No caso de polimerizações em emulsão em batelada, é preferível

que o agente RAFT anfifílico suficiente seja usado para estabilizar substancialmente todo o monômero presente. Se desejado, outras espécies de tensoativos podem ser adicionadas a qualquer modo de realização de uma polimerização em emulsão a fim de evitar a formação de gotículas de monômero não estabilizadas.

Como previamente mencionado, o método da presente invenção pode ser aplicado a quaisquer formas de técnicas de polimerização em emulsão. Da discussão precedente do método, um versado na técnica deve prontamente notar como o método pode ser aplicado a estas técnicas.

Os modos alternativos de realizar a polimerização em emulsão convencional, como técnicas de mini-emulsão ou emulsão em semente, foram recentemente mostrado como aliviando os problemas associados com a difusão dos agentes RAFT. No entanto, ambas as técnicas empregam tensoativos convencionais, e dispersões preparadas assim são submetidas aos problemas de migração de tensoativo acima mencionados. Além disso, ambas as técnicas requerem estabilizadores de co-tensoativo e outros aditivos que introduzem componentes indesejados na mistura de polimerização e comprometem as propriedades do produto acabado em um ponto onde os benefícios em potencial do processo RAFT não podem ser demonstrados.

Por aplicação do método da presente invenção a uma polimerização em mini-emulsão, nenhum tensoativo adicional, diferente do agente RAFT anfifílico, é requerido para estabelecer um látex estável. Preferivelmente, a porção hidrofóbica do agente RAFT anfifílico usado em tal polimerização é suficientemente hidrofóbica para tornar o agente RAFT anfifílico essencialmente insolúvel na fase contínua. Sob estas condições, não se tem substancialmente agente RAFT anfifílico lábil na fase contínua para estabilizar a nucleação de novas partículas.

Um método preferido de realizar uma mini-emulsão de acordo com o método da presente invenção compreende primeiro preparar um agente

RAFT anfifílico insolúvel em água, e dissolver o mesmo no(s) monômero(s) hidrofóbico a ser polimerizado. Se a porção hidrofóbica do agente RAFT anfifílico insolúvel em água a ser usada é derivada dos mesmos monômeros como os usados na preparação do produto de látex final, o agente RAFT 5 anfifílico insolúvel em água pode ser preparado com vantagem por polimerização em bruto nos monômeros que por fim irão formar a fase orgânica dispersa da mini-emulsão. A solução de monômero/ agente RAFT anfifílico insolúvel em água é então emulsificada em água usando meios mecânicos apropriados bem conhecidos na técnica. O(s) iniciador(es) de 10 radical livre apropriados são então adicionados ao sistema e a polimerização prossegue em um modo similar ao de uma mini-emulsão convencional exceto que a polimerização prossegue sob o controle do agente RAFT anfifílico. Em uma grande extensão, desde que o agente RAFT anfifílico é insolúvel em água e a emulsificação é suficientemente energética, o tamanho de partícula do 15 produto final é controlado pela quantidade de agente RAFT anfifílico inicialmente presente na reação. Com vantagem, não somente o agente RAFT anfifílico atua para estabilizar a mini-emulsão, mas as caudas hidrofóbicas em crescimento podem conferir uma proteção substancial contra o processo bem conhecido de desestabilização em emulsão por difusão de monômeros de 20 gotículas de emulsão pequenas em grandes, um efeito conhecido como maturação Ostwald.

Em muitos aspectos, a aplicação do método da presente invenção em polimerização em suspensão é similar à aplicação em mini-emulsão. A polimerização em suspensão é tradicionalmente usada para produzir partículas de polímero bem maiores do que ou em polimerização em emulsão ou polimerização em mini-emulsão. Estas partículas também podem ser reticuladas e assim não formadoras de película. As partículas de polímero em suspensão são geralmente formadas por primeiro preparação de uma dispersão compreendendo um monômero compreendendo fase aquosa 25

contínua e uma fase orgânica dispersa. A polimerização do monômero então resulta na formação de uma dispersão aquosa de partículas de polímero de tamanho desejado. Se desejado, as partículas de polímero podem ser separadas do meio aquoso usando técnicas conhecidas, e coletadas.

Como mencionado para polimerização em mini-emulsão, polimerizações em suspensão realizadas de acordo com a presente invenção são preferivelmente conduzidas com agentes RAFT anfifílicos insolúveis em água. Preferivelmente o agente RAFT insolúvel em água é solúvel na fase orgânica dispersa. No caso onde o agente RAFT anfifílico não é solúvel nem em água nem nas fases orgânicas,显著mente mais cisalhamento deve ser usado na formação da fase orgânica dispersa a fim de distribuir o agente RAFT anfifílico na interface entre as duas fases. Preferivelmente, o iniciador usado deve ser solúvel no monômero sendo polimerizado.

O método da presente invenção, usando agentes RAFT anfifílicos solúveis em água, pode ser também usado para ampliar de modo significante a prática corrente de usar agentes RAFT convencionais em uma polimerização em emulsão semeada. Neste aspecto, monômero e agentes RAFT anfifílicos solúveis em água tensoativos podem ser adicionados a uma semente de látex, de modo que a polimerização subsequente prossegue sob controle RAFT.

Nas formulações como tintas, adesivos, revestimentos base, cargas e selantes, o látex é geralmente um componente de ligação. A formulação também compreende tipicamente outros componentes de formulação como pigmentos coloridos, extensores, auxiliares de formação de película e outros aditivos, todos presentes em níveis diferentes e em combinações diferentes. Em algumas formulações, pode-se ter misturas de látices presentes para obter propriedades de material específicas ou para funções especiais, como espessamento. As propriedades de material de composto de formulação são responsáveis por distribuição do nível de

desempenho requerido para a aplicação pretendida.

A composição do látex é crucial ao desempenho de qualquer produto. O processamento de polímero em emulsão convencional permite uma variação virtualmente não limitada de propriedades de material derivadas de conhecimento bem estabelecido de como formular os polímeros usando combinações de monômeros para obter a dureza ou caráter elastomérico. O conhecimento convencional também permite uma variação mais sutil através do modo como os monômeros são adicionados durante a polimerização de modo a obter uma morfologia especial dentro da estrutura das partículas de polímero. Durante uso, água veículo nas formulações irá evaporar e as partículas de polímero irão se reunir e fisicamente emaranhar ou coalescer para fornecer as propriedades de material finais. A natureza particulada do polímero pode ser importante. As partículas tem uma superfície e um interior que pode ser igual ou diferente na composição de polímero, e a maior parte das aplicações requer que as partículas coalesçam completamente de modo que todo o aparecimento de caráter de partícula de polímero individual é perdido. A extensão em que os polímeros em emulsão convencionais atendem a esta necessidade é limitada pela natureza estatística do processo de polimerização de radical livre que dá uma distribuição no tamanho e composição das moléculas de polímero. Também se tem uma exigência adicional para manter a estabilidade coloidal das partículas uma vez formadas.

Em outras aplicações mais especializadas, as partículas de polímero podem ser requeridas para reter seu caráter particulado. Estas aplicações incluem partículas reticuladas de estrutura controlada usada como resinas de troca de íons, materiais de compactação de coluna para cromatografia de permeação de gel e aplicações de alto valor como kits diagnósticos em aplicações biomédicas. Para estas aplicações, uma vantagem da presente invenção é o controle dado para formação de partícula real sem a

exigência para níveis elevados de tensoativos caros ou outros estabilizadores.

Um aspecto notável de polimerização controlada por RAFT no contexto de formação de dispersões aquosas de partículas de polímero para uso em tintas, revestimentos base, cargas, selantes e adesivos, é a capacidade

5 de controlar a arquitetura das partículas de polímero. Com vantagem, o método da presente invenção provê meios para adequar a distribuição de monômero polimerizado em toda a partícula de polímero. Particularmente, o método provê meios para polimerizar monômeros específicos ou especializados em locais estratégicos das partículas de polímero.

10 A modificação de superfície seletiva de uma partícula de polímero pode ser obtida por polimerização inicial de um monômero específico ou especializado. Por exemplo, monômeros altamente hidrofóbicos como metacrilato de 2,2,2-trifluoroetila (TFEM) podem ser introduzidos nos estágios iniciais de polimerização para prover uma região de superfície

15 altamente hidrofóbica concentrada em TFEM polimerizado. A introdução de TFEM em uma partícula de polímero deste modo pode promover a resistência a manchas de uma película de tinta quando estas partículas são incorporadas em uma formulação de tinta. Alternativamente, monômeros mais polares

20 como acrilamida, metacrilato de dimetil amino etila, ou monômeros ureído, podem ser polimerizados inicialmente ou a porção hidrofílica do agente

RAFT anfifílico a ser usado na polimerização pode já compreender estes monômeros. A incorporação destes monômeros polares na superfície das partículas de polímero pode auxiliar em sua adesão a superfícies difíceis quando usados em aplicações de revestimento. Particularmente, como parte

25 da extremidade hidrofílica do agente RAFT anfifílico, o local destes monômeros na superfície das partículas permite que suas propriedades, como promotores de adesão, sejam maximizadas devido à sua capacidade de interagir livremente com um substrato durante a formação de película. Tipicamente, estes monômeros específicos ou especializados são adicionados

em níveis relativamente baixos, preferivelmente pelo menos 10% do teor de monômero total, mais preferivelmente menos que 5% do teor de monômero total.

Como acima mencionado, a natureza da formação de partículas de polímero pode também permitir que a composição interna da partícula seja controlada. Particularmente, a composição da porção interna da partícula pode variar da composição de superfície de modo a prover um núcleo interno e um envoltório externo. No caso mais simples, partículas podem ser formadas pelo que um monômero específico é polimerizado em um estágio do processo e um monômero diferente é polimerizado em um outro estágio de modo a formar um copolímero em bloco. Deste modo, as partículas de polímero duras com uma película mole formando o externos e partículas elastoméricas moles com uma pele dura não formando uma película podem ser formadas. Pelos termos de polímero "duro" e "mole", significa-se polímeros que são formados de monômeros onde a temperatura de transição vítreia Tg do homopolímero está acima ou abaixo da temperatura ambiente, respectivamente. Os monômeros duros usados em formulações típicas incluem metacrilato de metila e estireno, enquanto os monômeros moles são tipicamente os ésteres de ácido acrílico, como os acrilatos de etila, butila e 2-etyl hexila.

A preparação da dispersão aquosa das partículas de polímero e das partículas de polímero preparadas pelos métodos da presente invenção utiliza um agente RAFT anfifílico como um estabilizador, assim como meios para formar polímeros. Devido à participação do agente RAFT anfifílico no processo de polimerização, a porção estabilizante se torna efetivamente ancorada na partícula de polímero. consequentemente, o método provê meios para preparar dispersões aquosas de partículas de polímero e partículas de polímero que não são submetidas às desvantagens da presença de tensoativo, particularmente migração de tensoativo. Quando usados em combinação com

tensoativo convencional, os métodos efetivamente reduzem a quantidade de tensoativo convencional requerido e assim provê meios para minimizar os efeitos negativos do tensoativo.

Um aspecto comum de formulações de látex comerciais é o uso de baixos níveis (1-5%) de monômeros de ácido como ácidos acrílico e metacrílico. Quando estas formulações são estabilizadas por tensoativos aniónicos convencionais sozinhos, o uso de monômeros de ácido é essencial para manter a estabilidade da dispersão. consequentemente, quantidades pequenas do monômero de ácido são tipicamente copolimerizadas com outros monômeros, como metacrilato de metila, estireno e ésteres acrilato, para prover uma formulação final com melhorada estabilidade como medido por testes de alto cisalhamento e congelamento-descongelamento. A estabilidade dada a estas dispersões resulta de ionização das unidades de ácido através da adição de base, isto tem o efeito de aumentar a carga sobre a superfície das partículas e assim melhora a estabilidade. Na ausência do tensoativo, a estabilidade não pode ser somente obtido pelo uso de níveis bem maiores de monômeros ácidos ou a introdução de cargas de superfície derivadas dos resíduos de iniciador ou outros mecanismos. A desvantagem desta abordagem é a reduzida sensibilidade à água que resulta da introdução de altos níveis de grupos carregados.

Um aspecto surpreendente desta invenção é a capacidade de manter a estabilidade coloidal de uma dispersão anionicamente estabilizada com níveis de monômero de ácido bem menores do que podem ser obtidos com práticas de formulação convencionais. Por exemplo, um látex de polímero pode ser produzido em um teor em sólidos em excesso de 50% onde o nível de monômero ácido copolimerizado está abaixo de 1% do teor de polímero total.

As características de tamanho de partícula de látices que podem ser produzidas de acordo com a presente invenção são também

surpreendentes em que um nível baixo de monômero de ácido é capaz de estabilizar as partículas de polímero pequenas. As partículas de polímero com um tamanho de partícula médio numérico de 40 nm não são fáceis de preparar por técnicas de processamento normais e geralmente requerem o uso de grandes quantidades de tensoativo a fim de estabilizar a área de superfície adicional associada com partículas menores. As características de tamanho de partícula obteníveis de acordo com a presente invenção podem somente ser obtidas usando processos da técnica anterior com cargas de tensoativo 10% ou mais em sólidos de polímero ou maior. Para a maior parte das aplicações, quando o látex de polímero é usado em seu estado úmido, como tintas, revestimentos base, selantes e adesivos, este tensoativo em excesso pode afetar de modo adverso as propriedades da película derivada do látex.

A seleção de um agente RAFT anfifílico específico para uso nos métodos da presente invenção é particularmente importante. Como mencionado acima, a natureza de suas propriedades anfifílicas e sua capacidade de estabilizar a fase orgânica são dois aspectos importantes. É também importante que os agentes RAFT anfifílicos sejam selecionados de modo que tenham uma capacidade para ganhar controle sobre a polimerização. A evidência de tal controle pode ser prontamente obtida por amostragem de uma reação de polimerização em emulsão durante o processamento e análise do polímero resultante por uma técnica apropriada, como cromatografia de permeação de gel. Quando se tem controle, o tamanho das moléculas de polímero irá crescer em um modo linear com conversão. A perda de controle será evidente como o aparecimento de picos adicionais indicativos de formação de polímero por outros mecanismos. Os processos pelos quais os agentes RAFT anfifílicos agregam em micelas reativas e por fim partículas de polímero podem romper o esquema de reação RAFT. O controle de uma combinação particular de monômeros em polimerização em solução ou em bruto não é garantia de que um agente RAFT anfifílico

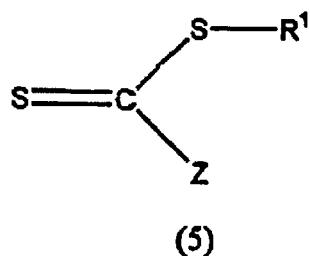
particular será capaz de controlar de modo suficiente uma reação de polimerização em emulsão. Bom controle é preferido em reações de polimerização em emulsão onde o agente RAFT anfifílico é escolhido para ser o único meio de estabilizar as partículas em crescimento. Sem controle, a 5 formação de partícula pode ser difícil dependendo da combinação de monômeros escolhida. Se o controle é perdido nos estágios prematuros da reação, o resultar será a perda de estabilização de partícula e formação de coágulo de polímero à medida que a reação prossegue. No entanto, uma vez que as partículas foram formadas, a manutenção de controle total é um 10 aspecto menos sério e algum desvio do comportamento ideal é geralmente tolerável.

Na consideração de um agente RAFT anfifílico apropriado para uso de acordo com a presente invenção, o grupo representado por  $R^1$  na fórmula (4) pode ser selecionado de modo que ele é de caráter ou hidrofilico 15 ou hidrofóbico. Devido a  $R^1$  ser um pouco removido do grupo tiocarboniltio, seu papel na modificação da reatividade do agente RAFT anfifílico se torna limitado como aumentos n. No entanto, é importante que grupos  $-(X)_n-R^1$  e  $-(A)_m-(B)_o-R^1$  (fórmula 13) são grupos de saída de radical livre que são capazes de reiniciar a polimerização.

20 A seleção de Z é tipicamente mais importante com relação a prover o agente RAFT anfifílico com a capacidade de ganhar controle sobre a polimerização. Na seleção de um grupo Z para compostos de fórmula (4) é importante que este grupo não forneça um grupo de saída que é um grupo melhor em comparação com os grupos  $-(X)_n-R^1$  e  $-(A)_m-(B)_o-R^1$  (fórmula 13). 25 Por exemplo esta limitação, a inserção de monômero preferivelmente ocorre entre  $-(X)_n-R^1$  ou  $-(A)_m-(B)_o-R^1$  e seu átomo de enxofre mais próximo.

Os agentes RAFT anfifílicos de fórmula (4) podem ser preparados por vários métodos. Preferivelmente eles são preparados por polimerização de monômeros etilénicamente insaturados sob o controle de um

agente RAFT tendo a seguinte fórmula geral (5).



em que Z e R<sup>1</sup> são como previamente definidos.

Um ponto importante para apreciar quando considerando a preparação de agentes RAFT anfifílicos de fórmula geral (4) de agentes RAFT de fórmula (5) é que o caráter anfifílico associado com os compostos de fórmula (4) é suficiente para estabilizar a fase orgânica da dispersão ou para formar uma estrutura de tipo micela. Os compostos de fórmula (5) também tem algum caráter anfifílico, no entanto isto geralmente será insuficiente para estabilizar a fase orgânica da dispersão ou para formar uma estrutura tipo micela. A fim de obter adequadas propriedades de estabilização, no contexto dos compostos de fórmula (4), os compostos de fórmula (5) são subseqüentemente reagidos com monômeros etilenicamente insaturados apropriados. Tendo dito isto, quando n = 0 em conexão com fórmula (4), deve-se entender que este composto possui inherentemente suficiente caráter anfifílico para estabilizar a fase orgânica da emulsão ou para formar uma estrutura tipo micela. Neste caso, a fórmula (4) é equivalente à fórmula (5), e R<sup>1</sup> e Z provêem adequadas propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas, sozinhas para dar um agente RAFT anfifílico apropriado.

Os monômeros etilenicamente insaturados podem ser quaisquer destes monômeros que podem ser polimerizados por um processo de radical livre. A fim de prover um agente RAFT com suficiente caráter anfifílico para estabilizar a fase orgânica ou para formar uma estrutura tipo micela, estes monômeros são escolhidos por suas qualidades hidrofílicas ou hidrofóbicas.

Os exemplos de monômeros etilenicamente insaturados

hidrofílicos apropriados incluem, mas não são limitados a ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxipropila, acrilamida e metacrilamida, acrilato de hidroxietila, N-metil acrilamida, metacrilato de dimetilaminoetila, ou outros monômeros que dão um polímero solúvel em água diretamente ou por pós-reação apropriada.

Os exemplos de monômeros etenicamente insaturados hidrofóbicos apropriados incluem, mas não são limitados a acetato de vinila, metacrilato de metila, acrilato de metila, estireno, alfa- metil estireno, acrilato de butila, metacrilato de butila, metacrilato de amila, metacrilato de hexila, metacrilato de laurila, metacrilato de estearila, metacrilato de etilhexila, metacrilato de crotila, metacrilato de cinamila, metacrilato de oleila, metacrilato de ricinoleila, butirato de vinila, terc-butirato de vinila, estearato de vinila, laurato de vinila ou outros monômeros que dão um polímero insolúvel em água.

A polimerização pode ser conduzida em uma solução aquosa ou um solvente orgânico, cuja escolha é ditada primariamente pela natureza dos monômeros a serem polimerizados. A polimerização também pode ser conduzida no próprio monômero.

A reação de polimerização irá geralmente requerer iniciação de uma fonte de radicais. Os sistemas iniciadores previamente descritos também podem ser aplicados na preparação dos agentes RAFT anfifílicos. No entanto, neste caso, o iniciador também pode ser solúvel no monômero ou mistura de monômeros.

Um método preferido para preparar um agente RAFT anfifílico de fórmula (4) ou (13) em que R<sup>1</sup> é hidrofílico compreende primeiro selecionar um agente RAFT apropriado. O agente RAFT selecionado é combinado com um iniciador térmico, solvente e monômero hidrofílico dentro do vaso de reação. Tipicamente, todos os reagentes usados são essencialmente isentos de oxigênio dissolvido e a solução de reação é purgada

de qualquer oxigênio restante por meio de um gás inerte, como nitrogênio, antes da polimerização. A reação é subsequentemente iniciada por aumento da temperatura da solução de modo que a cisão homolítica termicamente induzida do iniciador ocorre. A reação de polimerização então prossegue sob 5 o controle do agente RAFT, assim provendo um caráter mais hidrofilico para a extremidade hidrofílica do agente RAFT através da inserção do monômero hidrofilico. Para compostos de fórmula (4), em que Z é suficientemente hidrofóbico, a polimerização de um segundo monômero pode não ser requerida. Para compostos de fórmula (4), onde Z não é suficientemente 10 hidrofóbico ou para compostos de fórmula (13), quando da exaustão do monômero hidrofilico, o monômero hidrofóbico pode ser adicionado a uma solução imediatamente, ou em um estágio posterior se o produto intermediário for isolado, e a polimerização continuada sob o controle RAFT para prover o copolímero em bloco de fórmula (13). Quando R<sup>1</sup> se destina a 15 prover as propriedades hidrofóbicas para o agente RAFT, um versado na técnica irá notar que o método acima pode ser igualmente aplicado para preparar o agente "reverso".

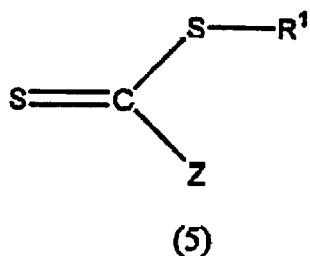
Quando compostos de fórmula (4) ou (13) são preparados de acordo com o método descrito acima e água é usada como o solvente, ao 20 alcançar um ponto na reação, onde monômero hidrofóbico suficiente foi polimerizado sobre o agente RAFT, o agente RAFT propagante se auto-reúne, como se acredita, para formar subsequentemente micelas não lábeis.

Surpreendentemente, os agentes RAFT propagantes que se 25 auto-reúnem para formar as estruturas micelulares não lábeis podem manter sua atividade permitindo a continuação da polimerização sob controle RAFT dentro do núcleo hidrofóbico da micela. Por este processo, a polimerização pode ser continuada por suprimento de mais monômero e reagentes adicionais para preparar uma dispersão aquosa de partículas de polímero, assim efetivamente preparando o agente RAFT anfifílico *in situ*.

Como um modo preferido de realizar o método da presente invenção, um agente RAFT anfifílico é preparado *in situ* como descrito acima. O agente RAFT anfifílico resultante é então usado de acordo com o método da presente invenção para preparar uma dispersão aquosa de 5 partículas de polímero.

Existem muitas variações técnicas ao modo em que o método da presente invenção pode ser realizado. Por exemplo, um agente RAFT pode primeiro sofrer polimerização parcial com monômeros particulares de modo a não ser substancialmente anfifílico no caráter, por exemplo para prover um 10 agente RAFT que é substancialmente hidrofílico em caráter. Este agente RAFT pode ser então isolado, e possivelmente armazenado, antes de uso como um agente RAFT intermediário em preparação subsequente do agente RAFT anfifílico. consequentemente, uma porção hidrofóbico pode ser subsequente adicionada ao agente RAFT hidrofílico em uma reação 15 secundária ou durante o curso de uma polimerização em emulsão de modo a prover a estrutura di-bloco anfifílica do composto de fórmula (13). Alternativamente, também pode ser desejável adicionar várias unidades de monômeros hidrofóbicos para um agente RAFT substancialmente hidrofílico antes de seu isolamento como um agente RAFT intermediário. Dependendo 20 da polaridade deste agente RAFT, uso subsequente do mesmo em uma reação de polimerização em emulsão ou reação secundária com base em água podem requerer um co-solvente miscível em água para auxiliar o mesmo a ser tornar disperso de modo apropriado. Assim, um outro modo de realizar o método da presente invenção envolve isolar um agente RAFT intermediário para uso 25 subsequente na formação de um agente RAFT anfifílico que pode ser então usado de acordo com o método da presente invenção.

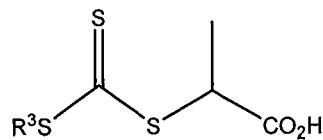
Como acima mencionado, os agentes RAFT apropriados para a preparação dos agentes RAFT anfifílicos tem a seguinte fórmula geral (5):



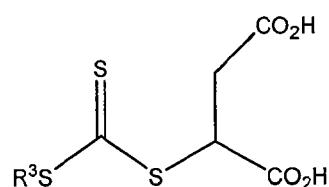
em que  $\text{R}^1$  e  $\text{Z}$  são como previamente definidos.

A eficácia de um composto específico englobado pela fórmula (5), como agente RAFT, irá depender de sua constante de transferência, que é determinada pela natureza dos grupos  $\text{R}^1$  e  $\text{Z}$ , o monômero e as condições de reação prevalescentes. Estas considerações são discutidas acima com relação aos agentes RAFT anfifílicos. Com relação aos agentes RAFT de fórmula (5), estas considerações são essencialmente iguais. Particularmente, como grupos  $\text{R}^1$  e  $\text{Z}$  são transportados para serem o agente RAFT anfifílico, sua seleção é submetida a considerações similares. No entanto, devido à proximidade mais próxima do grupo tiocarboniltio, o grupo  $\text{R}^1$  desempenha um papel significante na eficácia de um composto específico como agente RAFT. Na seleção de ambos os grupos  $\text{R}^1$  e  $\text{Z}$  para agentes RAFT de fórmula (5), estes agentes resultando da combinação de grupos  $\text{R}^1$  e  $\text{Z}$  particularmente preferidos são também particularmente preferidos.

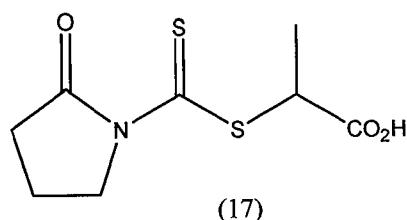
Os agentes RAFT mais preferidos incluem, mas não são limitados às seguintes fórmulas (15-21):



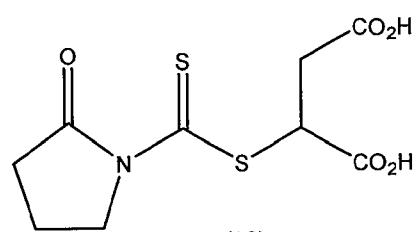
(15)



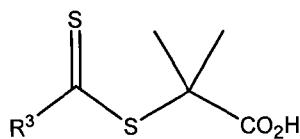
(16)



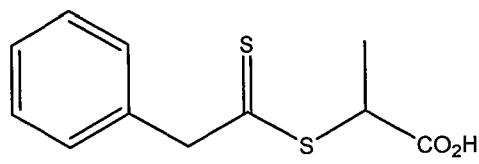
(17)



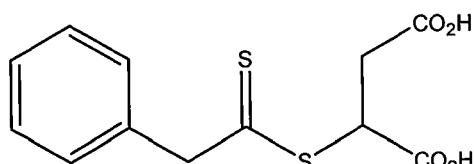
(18)



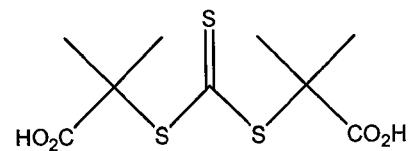
(19)



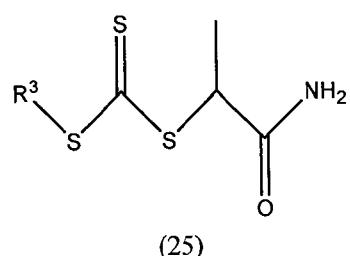
(20)



(21)



(24)



(25)

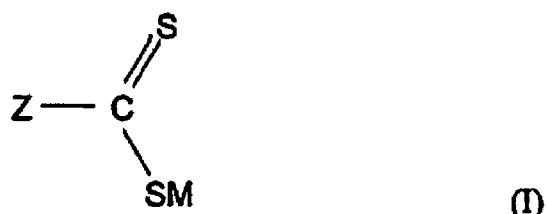
em que R<sup>3</sup> é como previamente definido.

Quando selecionando um agente RAFT, é preferível que ele

demonstre estabilidade hidrolítica sob as condições de polimerização em emulsão. Neste aspecto, os agentes RAFT tritiocarbonila são particularmente preferidos.

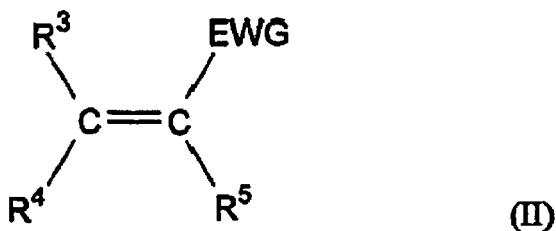
O composto ditiocarbonila usado de acordo com o quarto aspecto da presente invenção pode ser um ditioéster, um ditiocarbonato, um tritiocarbonato, um ditiocarbamato ou outros. A coisa importante é que ele tem um componente Z-C(S)S<sup>θ</sup>. O composto α, β-insaturado pode ser qualquer tal composto capaz de prover um agente RAFT após a adição de conjugado.

Em uma forma de realização preferida, a invenção provê um método para a preparação de um agente RAFT compreendendo a adição de conjugado de um composto de fórmula (I)



em que M é hidrogênio, um cátion orgânico, ou um metal e Z é qualquer grupo que pode promover reatividade suficiente do grupo tiocarbonila para a adição de radical enquanto não retardando a taxa de fragmentação na extensão de que se tem um retardo inaceitável de polimerização

para a dupla ligação de composto de fórmula (II)



onde EWG é um grupo de retirada de elétrons selecionado dentre CO<sub>2</sub>H,, CO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, -COR<sup>2</sup>, -CSR<sup>2</sup>, -CSOR<sup>2</sup>, -COSR<sup>2</sup>, -CN-SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, -SOR<sup>2</sup>, -CONH<sub>2</sub>, -CONHR<sup>2</sup>, -CONR<sup>2</sup><sub>2</sub>,

R<sup>3</sup> é selecionado dentre H, alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou junto com ou R<sup>4</sup> ou EWG forma um grupo -C(O)-O-;

R<sup>4</sup> é selecionado dentre H, alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arila, heteroarila,

$\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}^2$ ,  $-\text{COR}^2$ ,  $-\text{CSR}^2$ ,  $-\text{CSOR}^2$ ,  $-\text{COSR}^2$ ,  $-\text{CN-SO}_2\text{R}^2$ ,  $-\text{SOR}^2$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CONHR}^2$ ,  $-\text{CONR}^2_2$ , e

$\text{R}^5$  é selecionado dentre H, alquila  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , arila, heteroarila; em que  $\text{R}^2$  é selecionado dentre o grupo consistindo de alquila

- 5     $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  opcionalmente substituída, alquenila  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$  opcionalmente substituída, arila opcionalmente substituída, heteroarila opcionalmente substituída, carbociclila opcionalmente substituída, heterociclila opcionalmente substituída, aralquila opcionalmente substituída, heteroarilalquila opcionalmente substituída, alcarila opcionalmente substituída, alquilheteroarila opcionalmente substituída, e cadeias de polímeros, em que os substituintes são independentemente selecionados dentre o grupo consistindo de alquilenooxidil (epóxi), hidróxi, alcóxi, acila, acilóxi, formila, alquilcarbonila, carbóxi, ácido sulfônico, alcóxi- ou arilóxi- carbonila, isocianato, ciano, silila, halo, amino, incluindo sais e derivados dos mesmos.
- 10    Preferivelmente, pelo menos um dentre  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  e  $\text{R}^5$  contribui para a reatividade de produto de adição conjugado para transferência de radical.

- 15    O grupo Z preferido de fórmula (I) acima inclui, opcionalmente substituído com um ou mais substituintes hidrofílicos selecionados dentre  $-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-(\text{COCH}_2\text{CHR})_w$ ,  $\text{OH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{SOR}$  e  $\text{SO}_2\text{R}$ , e sais dos mesmos. Os grupos  $\text{R}^1$  particularmente preferidos incluem, mas não são limitados a  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ . Os grupos Z preferidos incluem alcóxi opcionalmente substituído, arilóxi opcionalmente substituído, alquila opcionalmente substituída, arila opcionalmente substituída, heterociclila opcionalmente substituída, arilalquila opcionalmente substituída, alquiltio opcionalmente substituído, arilalquiltio opcionalmente substituído, dialcóxi ou diarilóxi fosfinil  $[-\text{P}(=\text{O})\text{OR}^2_2]$ , dialquil ou diaril- fosfinil  $[-\text{P}(=\text{O})\text{R}^2_2]$ , acilamino opcionalmente substituído, acilimino opcionalmente substituído,

amino opcionalmente substituído,  $R^1-(X)_n-S-$ , e uma cadeia de polímero formada por qualquer mecanismo, em que  $R^1$ ; X e n são como definidos acima e  $R^2$  é selecionado dentre o grupo compreendendo alquila  $C_1-C_{18}$  opcionalmente substituída, alquenila  $C_2-C_{18}$  opcionalmente substituída, arila opcionalmente substituída, heterociclica opcionalmente substituída, aralquila opcionalmente substituída, alcarila opcionalmente substituída. Os grupos Z particularmente preferidos incluem, mas não são limitados a  $-CH_2(C_6H_5)$ , alquila  $C_1-C_{20}$

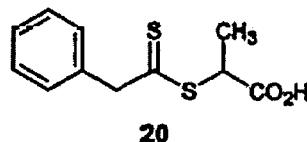


onde e é 2 a 4, e  $-SR^3$  onde  $R^3$  é selecionado dentre alquila  $C_1$  a  $C_{20}$ .

## 10 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A invenção será agora descrita com referência aos seguintes exemplos que ilustram alguns formas de realização preferidas da invenção. No entanto, deve-se entender que a particularidade da seguinte descrição não deve exceder a generalidade da descrição precedente da invenção.

### 15 Exemplo 1 - Síntese de ácido 2-[(2-feniletanotioil) sulfanil] propanóico (20).



Uma solução de cloreto de benzil magnésio em éter (1,0 M, 40 mL, 40 mmol) foi adicionada lentamente com agitação a uma solução resfriada com gelo de dissulfeto de carbono 94,0 mL, 66 mmol) em tetraidrofurano seco (40 mL) sob nitrogênio. Após 30 min, ácido 2-bromopropanóico (3,6 mL, 6,2 g, 40 mmol) foi adicionado e a reação agitada em temperatura ambiente. Após 48 h, a mistura foi despejada em acetato de etila (200 mL) e lavada com água (3x 100 mL), seguido por solução de cloreto de sódio saturada (100 mL). A camada orgânica foi secada (sulfato de magnésio) e evaporada. O líquido restante foi destilado ( $120^\circ$ , 0,13 Pa, Kugelrohr) para remover ácido 2-bromopropanóico não reagido. O resíduo foi

então dissolvido em éter (200 ml) e extraído com solução de bicarbonato de sódio a 5% (4x50 ml). Os extratos aquosos combinados foram lavados com éter (100 ml), então acidulados em pH <1 com ácido clorídrico 2 M. A mistura resultante foi extraída com acetato de etila (2x100 ml) e os extratos orgânicos combinados lavados com água (2x50 ml), cloreto de sódio saturado (50 ml) e então secados com sulfato de magnésio. A evaporação do solvente deu o composto titular (20) como um líquido vermelho (3,73 g, 39%) que solidificou lentamente em permanência.

**Exemplo 1a:** Preparação de um agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico)-bloco-poli (acrilato de butila) com graus respectivos de polimerização  $n \approx 5$  e  $n \approx 20$  usando ácido 2-[(2-feniletanotioil) sulfanil] propanóico (20) do exemplo 1.

Uma solução de ácido 2-[(2-feniletanotioil) sulfanil] propanóico (20) (0,416 g, 1,73 mmol), 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico), (95 mg, 0,30 mmol) e ácido acrílico (0,624 g, 8,78 mmol) em THF (5,0 g) em um frasco de fundo redondo de 50 ml foi magneticamente agitada e borrifada com nitrogênio durante 15 min. O frasco foi então aquecido a 85° durante 2 h. Ao término deste período, acrilato de butila (4,50 g, 35 mmol) foi adicionado e o aquecimento continuou a 85° durante mais 3 h. O copolímero em dibloco resultante mostrou características de peso molecular consistentes com a formação sob controle de RAFT. A solução de copolímero tinha 54,3% de sólidos.

**Exemplo 1b:** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila-co-metacrilato de metila) usando o agente macro-RAFT do exemplo 1a.

4,4'-Azobis (ácido 4-cianopentanóico), (25 mg, 0,08 mmol), solução de copolímero em bloco do exemplo 1a (5,96 g da solução; contendo 3,23 g, 1,02 mmol de agente macro-RAFT), água (48,0 g) e hidróxido de sódio (0,12 g, 3,0 mmol) foram colocados em um frasco de fundo redondo de 100 ml e agitados magneticamente enquanto sendo

borrifados com nitrogênio durante 15 min, então aquecidos a 85° com agitação contínua. Após 15 min, uma mistura de metacrilato de metila (19,5 g, 0,195 mol) e acrilato de butila (19,5 g, 0,152 mol), foi adicionada em porções, em intervalos de 45 min, com os seguintes pesos adicionados em cada etapa:

- 5 4 g, 5 g, 6 g, 7 g, 8 g, 9 g. Após a última adição, a reação foi mantida em 85° durante mais 3 h e então deixada resfriar. O látex tinha 45% de sólidos e um tamanho de partícula médio numérico de 40 nm (CHDF).

**Exemplo 1c:** Preparação de um agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico)-bloco-poli (acrilato de butila) com grau de polimerização de  $n \approx 20$  para ambos os blocos usando ácido 2-[(2-feniletanotioil) sulfanil] propanóico do exemplo 1.

Uma solução de ácido 2-[(2-feniletanotioil) sulfanil] propanóico (20) (0,563 g, 2,34 mmol), 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (0,102 g, 0,32 mmol) e ácido acrílico (3,40 g, 47,2 mmol) em THF (10,0) foi agitada e desoxigenada borrifando com nitrogênio durante 20 min. A solução foi então aquecida a 85° durante 2 h, após o que acrilato de butila (6,06 g, 47,0 mmol) foi adicionado. O aquecimento continuou durante mais 4 h para completar a polimerização.

**Exemplo 1d.** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila-co-metacrilato de metila) usando o agente macro-RAFT do exemplo 1c.

A solução de copolímero em dibloco do exemplo 1c (8,11 g da solução, contendo 4,05 g, 0,95 mmol de agente macro-RAFT), 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (0,25 g, 0,80 mmol), água (47,9 g) e hidróxido de sódio (1,27 g, 31,8 mmol) foram agitados enquanto nitrogênio foi borbulhado através da solução durante 15 min. A mistura foi então aquecida a 85°, e, após deixar 15 min para alcançar equilíbrio, uma mistura de metacrilato de metila (13 g, 0,13 mol) e acrilato de butila (13 g, 0,10 mol) foi adicionada em porções sucessivas de 4 g, 4 g, 4 g, 5 g e 5 g em intervalos de 1 h. Amostras foram tomadas antes de cada adição e o peso molecular do polímero na

amostra foi determinado por cromatografia de permeação de gel (padrão poliestireno). O peso molecular de pico (padrão poliestireno) é mostrado como uma função de tempo na tabela abaixo, e seu aumento progressivo mostra que a polimerização está sob controle de RAFT. O látex final tinhama

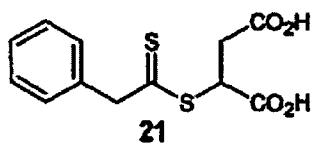
5 um teor de sólidos de 34%.

Tempo de reação (h)	Peso molecular de pico
Frasco em temperatura (t=0)	1.087
1	19.324
2	25.860
3	34.759
4	45.629
5	61.682

**Exemplo 1e:** Preparação de látex de poli (acrilato de butila-co-metacrilato de metila) com teor de sólidos mais alto usando o agente macro-RAFT do exemplo 1c.

A solução de copolímero em bloco do exemplo 1c (10,0 g da 10 solução, contendo 1,2 mmol de agente macro-RAFT), 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (25 mg, 0,089 mmol), água (48 ml) e hidróxido de sódio (1,25 g, 31,3 mmol) foi magneticamente agitada enquanto sendo borrifada com nitrogênio durante 15 min, então aquecida a 85° com agitação contínua. Após 15 min, uma mistura de metacrilato de metila (22,5 g, 0,225 mol) e 15 acrilato de butila (22,5 g, 0,176 mol) foi adicionada em porções sucessivas de 5 g, 6 g, 7 g, 8 g, 9 g e 10 g em intervalos de 45 min. O látex final tinha 42,1% de sólidos. Medição de partículas usando microscopia eletrônica de transmissão indicou um diâmetro de partícula final de menos do que 60 nm.

**Exemplo 2:** Síntese de ácido 2-[(2-feniletanotioil) sulfanil] succínico (21).



Uma solução de cloreto de benzilmagnésio em éter (1,0 M, 200 ml, 0,20 mol) foi adicionada a tetraidrofurano seco (200 ml) sob nitrogênio. Dissulfeto de carbono (20 ml, 25 g, 0,33 mol) foi então adicionado lentamente com agitação. Após 15 min, ácido fumárico (23,2 g, 0,20 mol) foi

adicionado e o éter foi removido na maior parte por destilação. Mais tetraidrofurano (100 ml) foi adicionado e a solução aquecida em refluxo durante 14 h. A reação foi resfriada e despejada em éter (1 l), depois extraída com água (3x100 ml) seguido por bicarbonato de sódio saturado (5x200 ml).

5 Os extratos de bicarbonato foram combinados e extraídos com éter (2x100 ml), depois acidulados lentamente em pH <1 com ácido clorídrico concentrado, e extraídos com acetato de etila (3x200 ml). As camadas orgânicas combinadas foram lavadas com água (200 ml) e cloreto de sódio saturado (100 ml) e então evaporadas. A mistura bruta foi cristalizada por

10 trituração com éter/ petrolato 50:50 (100 ml). O sólido foi coletado e colocado em água (150 ml) a 65° quando a maior parte do sólido dissolveu. A mistura foi então rapidamente resfriada em um banho de gelo e os cristais resultantes coletados e lavados com água fria (3x33 ml). O sólido foi então dissolvido em uma mistura de água (150 ml), acetato de etila (600 ml) e tetraidrofurano (50 ml).

15 A água foi removida e a fase orgânica lavada com água (3x100 ml), cloreto de sódio saturado (100 ml), secada sobre sulfato de magnésio e evaporada para dar o composto titular (21) como um sólido amarelo (18,4 g, 33%).

**Exemplo 2a:** Preparação de um agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico) com grau de polimerização n ≈ 23 usando ácido 2-[(2-feniletanotioil) sulfanil] succínico (21) do exemplo 2.

Uma solução de ácido 2-[(2-feniletanotioil) sulfanil] succínico (21) (700 mg, 2,46 mmol), 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentaóico) (40 mg, 0,14 mmol) e ácido acrílico (4,0 ml, 58 mmol) em tetraidrofurano (10 ml) foi borrifada com nitrogênio, depois aquecida a 60° durante 14 h. A solução foi evaporada até secura sob pressão reduzida para dar poli (ácido acrílico) com um grau médio de polimerização n ≈ 23, como mostrado por cromatografia de permeação de gel (padrão poliestireno).

**Exemplo 2b:** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila) usando o

agente macro-RAFT do exemplo 2a.

O agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico) do exemplo 2a (1,2 g, 0,60 mmol) e trietilamina (0,55 ml, 4,0 mmol) foram dissolvidos em água (40 ml) e borrifados com nitrogênio, então aquecidos a 68° enquanto 5 sendo magneticamente agitados. Após 10 min, acrilato de butila (2,0 ml, 14 mmol) e 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (50 mg, 0,18 mmol) foram adicionados e a agitação continuou durante 1 h. Mais 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (10 mg, 0,035 mmol) foi então adicionado e a adição de acrilato de butila (2,1 ml, 0,16 mol) foi iniciada em uma taxa de 0,25 ml/min. 10 Ao término da adição, o teor de sólidos do látex foi 34% e as características de peso molecular foram como esperadas para uma polimerização controlada.

**Exemplo 2c:** Preparação de um agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico) com grau de polimerização  $n \approx 15$  usando ácido 2-[(2-feniletanotioil) sulfanil] succínico (21) do exemplo 2.

15 Uma solução de ácido 2-[(2-feniletanotioil) sulfanil] succínico (21) (3,12 g, 11,0 mmol), 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (200 mg, 0,71 mmol) e ácido acrílico (11,3 ml, 0,164 mmol) em tetraidrofurano (50 ml) foi borrifada com nitrogênio então aquecida a 68° durante 9 h. A solução resultante foi evaporada até secura sob pressão reduzida para dar poli (ácido 20 acrílico) com um grau médio de polimerização  $n \approx 15$ , como mostrado por cromatografia de permeação de gel (padrão poliestireno).

**Exemplo 2d:** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila-co-estireno) usando o agente macro-RAFTt do exemplo 2.

O agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico) do exemplo 2c (350 mg, 0,26 mmol) foi dissolvido em água (10 ml), borrifado com nitrogênio, então agitado e aquecido a 68°. Trietilamina (0,31 ml, 2,2 mmol) e 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (50 mg, 0,18 mmol) foram adicionados, depois, após 5 min, uma mistura 1:1 de estireno e acrilato de butila (2,0 ml) foi adicionada a uma taxa de 1,0 ml/min. Quando esta adição estava

concluída, mais do poli (ácido acrílico) do exemplo 2c (300 mg, 0,22 mmol) e trietilamina (0,40 ml, 5,4 mmol) dissolvida em água (2 ml) foram adicionados a uma taxa de 0,02 ml/min, ao mesmo tempo, como uma mistura 1:1 de estireno e acrilato de butila (12 ml) a uma taxa de 0,1 ml/min. A agitação e aquecimento continuaram durante 2 h após a adição estar concluída. O látex final tinha 48% de sólidos e as características de peso molecular foram como esperadas para uma polimerização controlada.

Exemplo 2e. Preparação de um agente macro-RAFT fluorado, poli (ácido acrílico)-bloco-poli (acrilato de butila-co-metacrilato de trifluoroetila) com graus respectivos de polimerização  $n \approx 5$  e  $n \approx 20$ , usando ácido 2-[(2-feniletanotiooil) sulfanil] succínico (21) do exemplo 2.

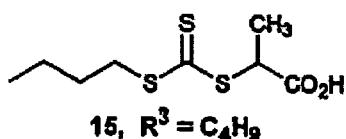
Ácido 2-[(2-feniletanotiooil) sulfanil] succínico (21) (0,995 g, 3,5 mmol) e 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) iniciador (196 mg, 0,70 mmol) foram dissolvidos em tetraidrofuranô (30 g) em um frasco de fundo redondo de 100 ml. Ácido acrílico (1,26 g, 17,5 mmol) foi então adicionado, o frasco foi vedado com um septo de borracha e nitrogênio foi borbulhado através da solução durante 15 min. O frasco foi imerso em um banho de óleo a 80° durante 2 h, após o que uma mistura de metacrilato de trifluoroetila (5,88 g, 35 mmol) e acrilato de butila (4,49 g, 35 mmol) foi adicionada em gotas na reação. Após 4,5 h, uma pequena quantidade de iniciador extra foi adicionada e o aquecimento continuou durante mais 4 h. Análise de infravermelho mostrou que todos os monômeros foram consumidos. A solução final foi 29,1% de sólidos.

Exemplo 2f: Preparação de látex de poli (acrilato de butila-co-metacrilato de butila) usando o agente macro-RAFT fluorado do exemplo 2e.

4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (120 mg, 0,43 mmol), água (17,4 g) e solução de hidróxido de sódio a 10% (p/p) em um frasco de fundo redondo de 100 ml foram agitados magneticamente até o iniciador se dissolver todo. A solução de copolímero em dibloco do exemplo 2e (1,53 g da

solução, contendo 0,45 g, 0,12 mmol de agente macro-RAFT) foi adicionada com agitação em elevada velocidade durante 1 min e a mistura resultante foi agitada durante 10 min para obter dissolução total. O frasco foi então vedado com um septo de borracha e a solução foi agitada e borrifada com nitrogênio 5 durante 15 min. A reação foi então imergida em um banho de aquecimento a 80° e deixada equilibrar durante 15 min. Uma mistura de metacrilato de metila (6,00 g, 60,0 mmol) e acrilato de butila (6,00 g, 46,9 mmol) foi então adicionada em porções de uma seringa: uma adição inicial de 2,6 ml foi seguida após 30 min por mais oito adições de 1,3 ml, cada uma em intervalos 10 de 30 min. O látex final tinha um teor de sólidos de 39,2% e tamanho de partícula médio  $D_n = 68,9$  nm com polidispersidade  $D_w/D_n = 1,11$  (CHDF).

**Exemplo 3:** Síntese de ácido 2-{{(butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} propanóico (15,  $R^3 = C_4H_9$ ).



Acetona (700 ml) e brometo de tetrapropilamônio (5,58 g, 21,0 15 mmol) foram adicionados com agitação a uma solução de hidróxido de sódio (10,5 g, 0,263 mol) em água (36 ml), seguido por 1-butanotiol (23,7 g, 0,263 mol). Após 20 min, dissulfeto de carbono (17 ml, 21,7 g, 0,285 mol) foi adicionado e a agitação continuou durante 15 min, após o que ácido 2-bromopropanóico (40,14 g, 0,263 mol) foi adicionado. A reação foi agitada 20 durante a noite, então acidulada em pH < 1 com ácido clorídrico 2 M (100 ml). A acetona foi removida sob pressão reduzida e a mistura restante foi extraída com éter (400 ml). O extrato foi lavado com água (2x100 ml), solução de cloreto de sódio saturado (200 ml), secado (sulfato de sódio) e evaporado. O resíduo oleoso foi cristalizado pela adição de gelo (500 g), os cristais foram 25 coletados por filtração e lavados com água (5x100 ml) e então secados em um forno a vácuo em temperatura ambiente. O produto impuro resultante foi redissolvido em éter (400 ml) e extraído com bicarbonato de sódio saturado

(5x150 ml). Os extratos aquosos combinados foram acidulados em pH <1 com ácido clorídrico concentrado e extraídos com éter (400 ml). O extrato orgânico foi lavado com cloreto de sódio saturado (200 ml), secado (sulfato de sódio) e evaporado sob pressão reduzida. O resíduo foi cristalizado pela adição de gelo (500 g) e o sólido coletado e lavado com água (5x150 ml), então secado em um forno a vácuo para dar o composto titular (15, R<sup>3</sup> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) como um sólido amarelo (39,0 g, 62%).

**Exemplo 3a.** Preparação de um agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico) com grau de polimerização n ≈ 5 ácido 2-{{(butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} propanóico (15, R<sup>3</sup> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) do exemplo 3.

Ácido 2-{{(butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} propanóico (15, R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) (3,30 g, 13,9 mmol), 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico (387 mg, 1,38 mmol), ácido acrílico (5,01 g, 69,6 mmol) e hidróxido de sódio (554 mg, 13,9 mmol) foram dissolvidos em água (6,75 mg) em um frasco de fundo redondo e tampados com um septo de borracha. Nitrogênio foi borbulhado através da solução durante cinco minutos, após o que ela foi imergida em um banho de óleo a 60°C durante 2 h. Espectrometria de massa de eletropulverização confirmou um grau de polimerização n ≈ 5.

**Exemplo 3b:** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila) usando o agente macro-RAFT do exemplo 3a.

O poli (ácido acrílico) do exemplo 3a (0,585 g da solução, contendo 0,304 g, 0,508 mmol de agente macro-RAFT), 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (73 mg, 0,26 mmol), hidróxido de sódio (83,4 mg, 2,09 mmol) e água (80,3 g) foram adicionados a um frasco de fundo redondo que foi então vedado com um septo de borracha. A solução foi magneticamente agitada e desoxigenada durante 15 min com uma corrente de nitrogênio borbulhado. O frasco foi imerso em um banho de óleo a 60° e a adição de acrilato de butila foi iniciada. A adição consistiu de um jato inicial de 0,10 g, seguido por uma alimentação contínua a 1,00 g/h durante 2 h, seguido por

5,97 g/h durante mais 3 h para dar uma adição total de 20,0 g (0,156 mol). A reação foi deixada prosseguir durante mais uma hora após a cessação da alimentação monomérica para permitir que a polimerização alcance conversão mais elevada. O peso molecular (padrão de poliestireno), sólidos e dados de tamanho de partículas (CHDF) são fornecidos na seguinte tabela.

Tempo de Reação (min)	Teor de Sólidos	$\bar{M}_n$ (GPC)	$\bar{M}_w$ (GPC)	Diâmetro de partícula médio numérico/nm (índice de polidispersidade)
30	0,79%	-	-	-
60	0,70%	-	-	-
90	1,27%	2632	3334	-
120	2,05%	5382	6063	-
150	3,03%	7713	8936	-
180	3,80%	10251	12326	43,2 (1,14)
210	4,38%	14202	16673	45,3 (1,22)
240	6,54%	20223	24740	50,6 (1,10)
270	8,10%	24216	31289	54,2 (1,10)
300	10,04%	29079	39240	56,9 (1,10)
330	11,56%	38212	53340	59,8 (1,10)
360	13,33%	46770	69817	60,3 (1,11)

**Exemplo 3c:** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila) usando um agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico) preparado de acordo com a descrição no exemplo 3a, e persulfato de potássio como o iniciador.

10 Uma solução de agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico) preparada de acordo com o procedimento descrito no exemplo 3a (0,601 g da solução, contendo 0,316 g, 0,528 mmol de agente macro-RAFT), persulfato de potássio (73 mg, 0,27 mmol), hidróxido de sódio (83 mg, 2,1 mmol) e água (80,8 g) foi colocada em um frasco de fundo redondo que foi então vedado com um septo de borracha. A solução foi turbilhonada para dispersar o agente  
15 RAFT, magneticamente agitada enquanto sendo desoxigenada com uma corrente de nitrogênio borbulhada. O frasco foi imerso em um banho de óleo a 60° e a adição de acrilato de butila foi iniciada. Uma adição inicial de 0,10 g foi seguida por uma alimentação contínua a 1,00 g/h durante 2 h, então 5,97 g/h durante mais 3 h, para dar uma adição total de 20,0 g (0,156 mmol). O aquecimento continuou durante mais uma hora após o término da alimentação  
20

monomérica para maximizar a conversão.

**Exemplo 3d:** Preparação de uma agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico)-bloco-poli (acrilato de butila) com graus respectivos de polimerização  $n \approx 5$  e  $n \approx 20$  usando ácido 2-{{(butilsulfanil) carbonotioil} sulfanil} propanóico (15,

5       $R^3 = C_4H_9$ ) do exemplo 3.

Uma solução de ácido 2-{{(butilsulfanil) carbonotioil} sulfanil} propanóico (15,  $R = C_4H_9$ ) (1,13 g, 4,7 mmol), 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (0,13 g, 0,47 mmol) e ácido acrílico (1,72 g, 23,8 mmol) em dioxano (15 g) foi preparada em um frasco de fundo redondo. Esta solução foi magneticamente agitada e borrifada com nitrogênio durante 5 min, então aquecida a 60° durante 3 h. Ao término deste período, acrilato de butila (12,04 g, 93,91 mmol) foi adicionado a um frasco e o aquecimento continuou a 80°C durante mais 20 h. A solução de copolímero resultante tinha 52,5% de sólidos.

15      **Exemplo 3e.** Preparação de látex de poli (acrilato de butila) por polimerização em mini-emulsão usando o agente macro-RAFT do exemplo 3d.

A solução de agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico)-bloco-poli (acrilato de butila) do exemplo 3d (7,60 g da solução; contendo 20 3,99 g, 1,2 mmol de agente macro-RAFT) foi misturada com acrilato de butila (24,5 g, 191 mmol) e água (46 g) em um bêquer de 100 ml e agitada magneticamente com vigor. Hidróxido de sódio (0,25 g, 6,2 mmol) foi então adicionado a esta mistura, formando uma emulsão branca. Após agitar durante 1 h, a emulsão foi submetida a ultrassonicação durante 7 min usando uma sonda padrão Vibra-Cell Ultrasonic Processor (Sonics and Materials, Inc.) a 25 30% de amplitude, resultando em uma mini-emulsão branca. A mini-emulsão foi transferida para um frasco de fundo redondo de 100 ml contendo 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (28 mg, 0,10 mmol). O frasco foi vedado com um septo de borracha e a mini-emulsão magneticamente agitada e

borrifada com nitrogênio durante 10 min, então aquecida a 60° em um banho de óleo durante 3 h. Ao término do período de aquecimento, o látex tinha 36% de sólidos e um tamanho de partícula médio de 88 nm (HPPS).

**Exemplo 3f:** Preparação de um agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico)-

- 5 bloco- poliestireno com graus respectivos de polimerização  $n \approx 5$  e  $n \approx 20$  usando ácido 2-{{(butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} propanóico (15,  $R^3 = C_4H_9$ ) do exemplo 3.

Ácido 2-{{(butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} propanóico (15,  $R^3 = C_4H_9$ ) (0,666 g, 2,8 mmol), 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico)

- 10 (80 mg, 0,28 mmol) e ácido acrílico (1,02 g, 14,2 mmol) foram dissolvidos em dioxano (7,5 g) em um frasco de fundo redondo de 25 ml. Esta solução foi magneticamente agitada e borrifada com nitrogênio durante 5 min, então aquecida a 60° durante 3 h. Ao término deste período, estireno (5,9 g, 57 mmol) foi adicionado ao frasco e o aquecimento continuou a 80° durante mais 15 20 h. A solução de copolímero resultante tinha 45% de sólidos.

**Exemplo 3g.** Preparação de um látex de poliestireno por polimerização em mini-emulsão usando o agente macro-RAFT do exemplo 3f.

A solução de agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico)-bloco-poliestireno do exemplo 3h (4,7 g da solução, contendo 2,1 g, 0,86

- 20 mmol de agente macro-RAFT) foi misturada com estireno (5,04 g, 48 mmol) e água (45,5 g) em um bêquer de 100 ml e agitada magneticamente com vigor. Hidróxido de sódio (0,17 g, 4,3 mmol) foi adicionado a esta mistura para formar uma emulsão branca. Após agitar durante 1 h, a emulsão foi submetida a ultrassonicação durante 10 min usando sonda padrão Vibra-Cell 25 Ultrasonic Processor (Sonics and Materiais, Inc.) a 30% de amplitude, resultando em uma mini-emulsão branca. A mini-emulsão foi transferida para um frasco de fundo redondo de 50 ml contendo 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (15 mg, 0,052 mmol), o frasco foi vedado com um septo de borracha e a solução borrifada com nitrogênio durante 10 min,

magneticamente agitada, então aquecida em um banho de óleo a 60° durante 3 h. As distribuições de peso molecular polimérico foram determinadas por cromatografia de permeação de gel (GPC, Shimadzu com colunas Waters HR4, HR3 e HR2, 5% de ácido acético em eluente tetraidrofuran, padrões de poliestireno, detecção de índice refrativo e software Polymer Laboratories Cirrus<sup>®</sup>) como uma função de conversão. O peso molecular médio aumentou quase linearmente enquanto a polidispersidade do polímero estava sempre abaixo de 1,2, indicando que a polimerização de estireno estava sob o controle de agente macro-RAFT durante a reação. Ao término do período da reação, o teor de sólidos foi 12% e o tamanho de partícula médio foi 98 nm.

**Exemplo 3h.** Preparação de um látex de estireno copolimerizado com um poliéster insaturado por polimerização em mini-emulsão usando o agente macro-RAFT do exemplo 3f.

O poliéster insaturado usado aqui é um material registrado (Dulux Austrália) feito de anidrido maleico, anidrido ftálico e propileno glicol, e fornecido como uma solução a 66% em estireno.

A solução de agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico)-bloco-poliestireno do exemplo 3f (4,77 g da solução; contendo 2,15 g, 0,86 mmol de agente macro-RAFT) foi misturada com estireno (5,4 g, 52 mmol), resina de poliéster insaturada (4,6 g; 66% de poliéster reativo em estireno) e água (40 g) em um bêquer de 100 ml e foi agitada magneticamente com vigor. Hidróxido de sódio (0,18 g, 4,5 mmol) foi adicionado a esta mistura para formar uma emulsão branca. Após 1 h de agitação, a emulsão foi submetida a ultrassonicação durante 10 min usando sonda padrão Vibra-Cell Ultrasonic Processor (Sonics and Materiais, Inc.) a 30% de amplitude, resultando em uma mini-emulsão branca. A mini-emulsão foi transferida para um frasco de fundo redondo de 50 ml contendo 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (20 mg, 0,070 mmol). O frasco foi vedado com um septo de borracha e magneticamente agitado enquanto nitrogênio foi borbulhado através da

emulsão durante 10 min. O frasco foi então imerso em um banho de óleo a 60° durante 3 h. Ao término deste período, o aquecimento foi interrompido e outra porção de 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (12 mg, 0,043 mmol) foi adicionada ao frasco. A solução foi borrifada com nitrogênio durante mais 5 min, a temperatura foi aumentada para 70° e o aquecimento recomeçou durante mais 3 h. O látex final foi 23% de sólidos e tinha um tamanho de partícula médio de 137 nm (HPPS).

**Exemplo 3i:** Preparação de um polímero em emulsão de núcleo-envoltório de poli (acrilato de butila)-bloco-poliestireno usando um agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico) preparado de acordo com a descrição no exemplo 3a.

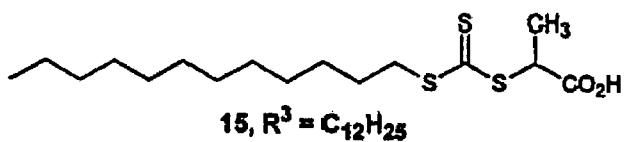
Uma solução de agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico) preparada de acordo com o procedimento descrito no exemplo 3a (0,639 g da solução; contendo 0,350 g, 0,59 mmol de agente macro-RAFT), 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (0,081 g, 0,29 mmol) e hidróxido de sódio (0,094 g, 2,4 mmol) foi dissolvida em água (80 g) em um frasco de fundo redondo de 100 ml. O frasco foi vedado com um septo de borracha, a solução foi magneticamente agitada e borrifada com nitrogênio durante 10 min, e então aquecida a 60°. Acrilato de butila desoxigenado (10 g, 78 mmol) foi então adicionado por uma bomba de seringa durante 3,5 h em três estágios como a seguir: uma dose inicial de 0,1 g foi seguida por então 2,0 g durante 2 h, e, finalmente, 7,9 g durante 1,5 h. O aquecimento continuou durante mais 1 h após a adição de acrilato de butila ter terminado. Ao término deste período, estireno desoxigenado (10 g, 96 mmol) foi adicionado à reação, a temperatura foi aumentada para 75° e o aquecimento continuou durante mais 20 h. O látex resultante tinha um teor de sólidos de 21% e o tamanho de partícula médio, determinado por TEM e HPPS, foi 50 nm. A natureza de núcleo-envoltório das partículas de látex foi mostrada por microscopia eletrônica.

**Exemplo 3j:** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila) por um processo de 2 estágios envolvendo polimerização em mini-emulsão seguida

por uma adição lenta de acrilato de butila, usando o agente macro-RAFT do exemplo 3d.

A solução de agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico)-bloco-poli (acrilato de butila) do exemplo 3d (1,98 da solução; contendo 1,04 g, 0,31 mol de agente macro-RAFT), acrilato de butila (5,67 g, 44,2 mmol), água (50 g) e hidróxido de sódio (67 mg, 1,7 mmol) foi misturada em um bêquer de 100 ml e agitada magneticamente com vigor durante 1 h. A emulsão resultante foi submetida a ultrassonicação durante 2 min usando sonda padrão Vibra-Cell Ultrasonic Processor (Sonics and Materials, Inc.) a 5 30% de amplitude. A mini-emulsão resultante foi transferida para um frasco de fundo redondo de 100 ml contendo 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (63 mg, 0,22 mmol). O frasco foi vedado com um septo de borracha e 10 magneticamente agitado e borrifado com nitrogênio durante 10 min, então aquecido a 70° em um banho de óleo. Após 1 h, acrilato de butila (35,4 g, 276 mmol, desoxigenado por borrifação de nitrogênio) foi adicionado à reação 15 durante 2 h usando uma bomba de seringa. Ao término da adição de acrilato de butila, o aquecimento continuou durante mais 1 h. O látex final tinha um teor de sólidos de 41% e um tamanho de partícula médio de 132 nm (HPPS).

**Exemplo 4:** Síntese de ácido 2-{{[(dodecilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} propanóico (15, R<sup>3</sup> = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>).



Dodecanotiol (2,50 g, 12,5 mmol), acetona (400 ml) e brometo de tetrapropilamônio (0,27 g, 0,10 mmol) foram adicionados a uma solução de hidróxido de sódio (0,50 g, 12,5 mmol) em água (5 ml). A solução resultante foi resfriada em um banho de gelo e tratada com dissulfeto de carbono (0,75 ml, 0,95 g, 12,5 mmol). Após 20 min, ácido 2-bromopropanóico (1,91 g, 12,5 mmol) foi adicionado e a mistura agitada em temperatura ambiente durante 12 h. A solução foi evaporada a  $\frac{1}{4}$  volume e

lentamente acidulada com ácido clorídrico 2 M (50 ml), então ainda diluída com água (150 ml). O sólido resultante foi coletado e recristalizado de éter/petrolato para dar o composto titular ( $15, R^3 = C_{12}H_{25}$ ) como cristais amarelos (3,33 g, 76%).

- 5   **Exemplo 4a:** Preparação de um agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico) com grau de polimerização  $n \approx 5$  usando ácido 2-{{[(dodecilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} propanóico ( $15, R^3 = C_{12}H_{25}$ ) do exemplo 4.

Ácido 2-{{[(dodecilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} propanóico ( $15, R^3 = C_{12}H_{25}$ ) (1,00 g, 2,86 mmol), 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (82 mg, 0,29 mmol) e ácido acrílico (1,03 g, 14,3 mmol) foram dissolvidos em dioxano (4,0 g) em um frasco de fundo redondo e tampados com um septo de borracha. Nitrogênio foi borbulhado através da solução durante 5 min, após o que foi imerso em um banho de óleo a  $60^\circ$  durante 2 h. Espectroscopia de  $^1H$  RMN e espectrometria de massa de eletropulverização confirmaram o 10 grau de polimerização  $n \approx 5$ .

15   **Exemplo 4b:** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila) usando o agente macro-RAFT do exemplo 4a.

O poli (ácido acrílico) do exemplo 4a (1,07 g da solução, contendo 0,36 g, 0,51 mmol de agente macro-RAFT, 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (73 mg, 0,26 mmol), hidróxido de sódio (104 mg, 2,6 mmol) e água (80,0 g) foram adicionados a um frasco de fundo redondo que foi então vedado com um septo de borracha. A solução foi magneticamente agitada e desoxigenada com uma corrente de nitrogênio borbulhado. O frasco foi imerso em um banho de óleo a  $60^\circ$  e a adição de acrilato de butila foi iniciada. A adição consistiu de um jato inicial de 0,10 g, seguido por uma alimentação contínua de 1,00 g/h durante 2 h, seguido por 5,97 g/h durante mais 3 h para dar uma adição total de 20,0 g (0,156 mol). A reação foi deixada prosseguir durante mais uma hora após a cessação da alimentação monomérica para permitir que a polimerização alcance conversão elevada. O 20

látex resultante tinha 19,1% de sólidos e o polímero de látex tinha  $M_n = 57800$  com  $M_w/M_n = 1,79$  (padrão de poliestireno).

**Exemplo 4c:** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila) diretamente de ácido 2-{{(dodecilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} propanóico (15,  $R^3 =$

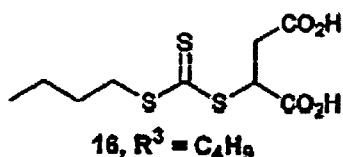
5  $C_{12}H_{25}$ ) do exemplo 4.

Ácido 2-{{(dodecilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} propanóico (15,  $R^3 = C_{12}H_{25}$ ) (182 mg, 0,520 mmol) e solução de hidróxido de tetrametilamônio aquosa a 25% (223 mg, 0,614 mmol) foram adicionados a água (80,0 g) em um frasco de fundo redondo e a mistura foi agitada para 10 dissolver o reagente RAFT. 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (76 mg, 0,27 mmol) foi então adicionado e o frasco foi tampado com um septo de borracha e agitado. A solução foi magneticamente agitada e desoxigenada durante 15 min com uma corrente de nitrogênio borbulhado. O frasco foi imerso em um banho de óleo a 60° e a adição de acrilato de butila foi iniciada.

15 Um jato inicial (0,10 g) foi seguido por uma alimentação contínua a 1,00 g/h durante 2 h, então a 5,97 g/h durante mais 3 h para dar uma adição total de 20,0 g (0,156 mol). A reação foi deixada prosseguir durante mais uma hora após a cessação da alimentação monomérica para permitir que a polimerização alcance conversão elevada. Sólidos, peso molecular (padrão de poliestireno) e 20 dados de tamanho de partícula (CHDF) são dados na seguinte tabela.

Tempo de Reação (min)	Teor de Sólidos	$\overline{M}_n$ (GPC)	$\overline{M}_w$ (GPC)	Diâmetro de partícula médio numérico/nm (índice de polidispersidade)
30	0,51%	344	379	-
60	0,58%	864	906	-
90	0,82%	1126	1193	-
120	1,39%	1987	2200	-
150	2,06%	3363	3643	-
180	2,81%	4790	5301	51,7 (1,10)
210	3,95%	7181	8554	53,9 (1,11)
240	7,69%	16876	23416	60,6 (1,12)
270	12,93%	30679	59970	65,7 (1,21)
300	18,22%	44845	103824	77,2 (1,10)
330	20,74%	54378	121785	
360	21,87%	57295	141828	81,6 (1,12)

**Exemplo 5:** Síntese de ácido 2{[(butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} succínico (16, R<sup>3</sup> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).



Trietilamina (13,9 ml, 10,1 g, 100 mmol) foi adicionada por seringa a uma solução agitada de butanotiol (9,00 g, 100 mmol) e dissulfeto de carbono (12,6 g, 10,0 ml, 166 mmol) em tetraidrofuran (20 ml) em um frasco Erlenmeyer. A reação foi agitada em temperatura ambiente durante 1 h, então despejada rapidamente em uma solução agitada de ácido maleico (38,3 g, 330 mmol) em tetraidrofuran (90 ml). O frasco Erlenmeyer foi enxaguado com mais tetraidrofuran (total de cerca de 10 ml) que também foi adicionado à solução de ácido maleico. A reação foi agitada em temperatura ambiente durante 0,5 h, depois despejada em água (200 ml) contendo HCl 3 M (50 ml) e extraída com éter- diclorometano 3:1 v/v (250 ml). A camada aquosa foi decantada do mesmo material amarelo insolúvel que foi então extraído com mais éter- diclorometano 3:1 v/v (40 ml). Os dois extratos orgânicos foram combinados e lavados com água (6x250 ml), então extraídos com solução de bicarbonato de sódio 0,5 M até a camada superior ser não mais amarela (7x50 ml). Os extratos de bicarbonato combinados foram lavados com diclorometano (2x70 ml), então diluídos com água em um volume total de 700 ml e acidulados com HCl 10 M sob agitação vigorosa (magnética). Após alguns minutos, o precipitado oleoso inicial solidificou. A agitação continuou durante a noite e o produto foi coletado por filtração, lavado totalmente com água e secado com ar para dar o composto titular (16, R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) como microcristais amarelos brilhantes, 24,0 g, 85%.

**Exemplo 5a:** Preparação de um agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico) com grau de polimerização n ≈ 15 usando ácido 2{[(butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} succínico (16, R<sup>3</sup> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) do exemplo 5.

Um frasco de vidro pequeno foi carregado com ácido 2{[(butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} succínico (16,  $R^3 = C_4H_9$ ) (0,564 g, 2,00 mmol) 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (32 mg, 0,10 mmol), ácido acrílico (2,16 g, 30,0 mmol) e água (5,40 g). Uma barra de agitação magnética 5 pequena foi incluída e o frasco foi tampado com um septo de borracha, então agitado e borrifado com nitrogênio durante 15 min. A reação foi então aquecida e agitada a 85° durante 4 h para dar, após resfriamento, uma solução amarelo claro levemente viscosa contendo 33% de sólidos. O peso molecular (M<sub>n</sub> = 1500) do agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico) foi estimado de 10 seu espectro de <sup>1</sup>H RMN.

**Exemplo 5b:** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila-co-estireno-co-ácido acrílico) do exemplo 5a.

Estágio	Material	Massa (g)	Peso %	mmol
A	Água deionizada	19,000	38,55	
B	Solução de agente macro-RAFT do exemplo 5a Componente de água da solução do agente macro-RAFT 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (V-501) Água deionizada 25% de amônia (13,4 M)	0,244 0,488 0,025 5,000 0,163	0,50 0,99 0,05 10,14 0,33	0,16 0,08 2,4
C	Acrílate de butila Ácido acrílico Estireno	3,060 0,200 2,820	6,21 0,41 5,72	23,9 2,7 27,1
D	Solução de agente macro-RAFT do exemplo 5a Componente de água da solução de agente macro-RAFT Água deionizada 25% de amônia (13,4 M)	0,160 0,320 3,000 0,109	0,32 0,65 6,09 0,22	0,11 1,6
E	Acrílate de butila Estireno	7,650 7,050	15,52 14,30	59,8 67,8
		49,289	100,00	

Um frasco de fundo redondo de 100 ml contendo uma barra de agitação magnética e estágio A foi vedado com um septo de borracha e desoxigenado com nitrogênio durante 30 min, então imerso em um banho de aquecimento a 85° durante tempo suficiente para permitir equilíbrio. O estágio B, incorporando a solução de macro-RAFT do exemplo 3a, foi então adicionado ao frasco de reação pré-equilibrado. A agitação foi iniciada e o estágio C foi adicionado via seringa em porção de 1 ml durante 5 min. Após 15

mais 0,5 h, as adições simultâneas do estágio D (em porções de 0,5 ml em intervalos de 20 min via seringa) e o estágio E (em gotas de um funil de gotejamento durante 4 h) foram iniciadas.

Aquecimento e agitação continuaram durante mais 2 h após o término da adição do estágio E. O látex resultante foi 39,0% de sólidos e o polímero de látex tinha  $M_n = 66.400$  com  $M_w = 1,49$  (padrão de estireno).

**Exemplo 5c:** Preparação de um agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico) com grau de polimerização  $n \approx 15$  usando ácido 2{[(butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} succínico (16,  $R^3 = C_4H_9$ ) do exemplo 5.

Ácido 2{[(butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} succínico (16,  $R^3 = C_4H_9$ ) (2,82 g, 10,0 mmol), 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (0,28 g, 1,0 mmol), ácido acrílico (10,8 g, 150 mmol) e água (41,8 g) foram colocados em um frasco de fundo redondo de 100 ml contendo uma barra de agitação magnética. O frasco foi vedado com um septo de borracha e agitado e borrifado com nitrogênio durante 30 min, então aquecido e agitado a 85° durante 5 h. A solução amarela resultante tinha 24,6% de sólidos. O peso molecular ( $M_n = 1360$ , correspondendo a um grau de polimerização  $n \approx 15$ ) do agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico), e monômero não reagido (< 0,7%) foram estimados por espectroscopia de  $^1H$  RMN.

**Exemplo 5d:** Preparação de um látex de poli (metacrilato de metila-co-estireno-co-acrilato de butila-co-ácido acrílico) usando o reagente macro-RAFT do exemplo 5c.

Estágio	Material	Massa (g)	mmol
A	Água deionizada	211,45	
B	Agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico) do ex. 5c (meq. ácido total em agente macro-RAFT) 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (V-501) 25% de amônia (13,4 M)	10,85 0,254 1,70	1,96 33,31 0,81 24,99 ml
C	Metacrilato de metila Acrilato de butila Estireno Ácido acrílico 25% de amônia (13,4 M)	22,754 20,562 8,872 2,050 1,62	227,31 160,39 85,22 28,43 23,88 ml
D	Agente macro-RAFT de poli (ácido acrílico) do ex. 5c (meq. ácido total em agente macro-RAFT) Água deionizada 25% de amônia (13,4 M)	6,95 30,450 1,09	1,26 21,34 16,00 ml
E	Metacrilato de metila Acrilato de butila Estireno	68,261 61,686 26,616	681,93 481,17 255,67
F	Água deionizada	10,500	
G	25% de amônia (13,4 M)	2,450	
H	Perbenzoato de butila terciária	0,165 gotas	
I	Etilborato de sódio Água DI	0,240 7.200	
J	Perbenzoato de butila terciária	0,165 gotas	
K	Perbenzoato de butila terciária	0,165 gotas	
L	Bevaloid 60	0,050 gotas	
M	Acticide Água deionizada	1,000 2,900	
<b>TOTAL</b>		<b>500,00</b>	

O estágio A foi adicionado a um frasco de 500 ml com um topo de múltiplos gargalos, ajustado com um agitador mecânico e condensador de refluxo. O frasco foi desoxigenado com nitrogênio durante 30 min, então imerso em um banho de água a 80° durante tempo suficiente para permitir equilíbrio. Uma alíquota (cerca de 5 ml) foi removida por seringa antes de iniciar o aquecimento para auxiliar na transferência do estágio B.

O estágio B foi composto em um frasco pequeno, então adicionado ao frasco do estágio A usando a alíquota do estágio A para enxaguar o frasco.

O estágio C foi adicionado via bomba peristáltica durante 15 min. Os conteúdos do frasco ficaram turvos em alguns minutos.

Após 15 min, as adições simultâneas do estágio D (durante 1,5 h) e estágio E (durante 3 h) foram iniciadas. A linha de alimentação

monomérica foi lavada com o estágio F e então o estágio G foi adicionado. A reação foi aquecida e agitada durante mais 30 min.

O estágio H foi adicionado e o estágio I alimentado durante 45 min. Os estágios J e K foram adicionados em intervalos de 15 min.

5 A reação foi resfriada em temperatura ambiente e os estágios L e M adicionados.

O látex resultante tinha sólidos de 40,1%.

**Exemplo 5e:** Preparação de um látex de poli (metacrilato de metila-co-acrilato de butila-co-metacrilato de trifluoroetila-co-ácido acrílico) usando o 10 reagente macro-RAFT do exemplo 5c.

Estágio	Material	Massa (g)	MW	mmol
A	Água deionizada	211,49		
B	Agente poliAA-macro-RAFT do ex. 5c (meq. ácido total em agente macro-RAFT) 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (V-501) 25% de amônia (13,4 M)	10,85 0,254 1,70	1362 312,5 17	1,96 33,31 0,81 24,99 ml
C	Acrilato de butila (calculado ser 7 x mols de 15-mer] TFEM (calculado ser 7 x mols de 15-mer]	1,76 2,30	128,2 168	13,72 13,72
D	Metacrilato de butila Acrilato de butila Estireno Ácido acrílico 25% de amônia (13,4 M)	31,004 20,158 0,000 2,050 1,62	100,1 128,1 104,1 72,1 17	309,74 g 157,24 ml 0,0 min 28,43 23,88
E	Agente poliAA-macro-RAFT do ex. 5c (meq. ácido total em agente macro-RAFT) Água deionizada 25% de amônia (13,4 M)	6,95 30,450 1,09	1362 17	1,26 21,34 16,00
F	Metacrilato de metila Acrilato de butila	93,013 60,474	100,1 128,2	929,21 ml 471,72min
G	Água deionizada	10,500		
H	25% de amônia (13,4 M)	2,450		
I	Perbenzoato de butila terciária	0,165	6,3gotas	
J	Eritorbato de sódio Água deionizada	0,240 7,200		
K	Perbenzoato de butila terciária	0,165	6,3gotas	
L	Perbenzoato de butila terciária	0,165	6,3gotas	
M	Bevaloid	0,050	1,9gotas	
N	Acticide Água deionizada	1,000 2,900		

O estágio A foi adicionado a um frasco de 500 ml com um topo de múltiplos gargalos, ajustado com um agitador mecânico e condensador de refluxo. O frasco foi desoxigenado com nitrogênio durante 30

min, então imerso em um banho de água a 85º durante tempo suficiente para permitir equilíbrio. Uma alíquota (cerca de 5 ml) foi removida por seringa antes de iniciar o aquecimento para auxiliar na transferência do estágio B.

O estágio B foi composto em um frasco pequeno, então adicionado ao frasco do estágio A usando a alíquota do estágio A para enxaguar o frasco.

O estágio C foi adicionado em gotas durante 1 min e a reação mantida durante 20 min.

O estágio D foi adicionado via bomba peristáltica durante 1 h.

10 Os conteúdos do frasco ficaram turvos em alguns minutos.

As adições simultâneas do estágio E (durante 1,5 h) e estágio F (durante 3 h) foram iniciadas.

A linha de alimentação monomérica foi lavada com o estágio G e então o estágio H foi adicionado. A reação foi aquecida e agitada durante 15 mais 30 min.

O estágio I foi adicionado ao estágio H alimentado durante 45 min. Os estágios K e L foram adicionados em intervalos de 15 min.

A reação foi resfriada em temperatura ambiente e os estágios M e N adicionados.

20 O látex terminado tinha sólidos de 41,5%.

**Exemplo 5f:** Preparação de tintas à base do látex de RAFT preparado como no exemplo 5e.

Estágio	Material	Partes em peso
A	Água deionizada Propileno glicol Bevaloid 60 Aminometil propanol Orotan 731 <sup>A</sup> Teric 460	3,65 1,60 0,15 0,14 0,14 0,70
B	Tronox CR-826 Omycarb 10	18,20 15,03
C	Água deionizada	0,50
D	Água deionizada	5,80
E	Água deionizada Ropaque ultra Látex do exemplo 5d Bevaloid 60 Proxel GXL Amino metil propanol	4,18 8,33 34,14 0,02 0,08 0,09
F	Propileno glicol Natrosol Plus 330	2,00 0,30
G	Texanol Coasol Bevaloid 60	2,38 0,80 0,31
H	Acrysol RM-2020NPR	0,28

Os ingredientes do estágio A foram adicionados nesta ordem com agitação a um vaso de dimensões apropriadas. Os ingredientes do estágio B foram adicionados e então dispersos em elevada velocidade durante 20 min.

5 Os estágios A e B combinados foram adicionados a um vaso separado usando o estágio C e D para lavar o vaso de dispersão. Os ingredientes do estágio E foram pré-misturados e adicionados a A-D combinados com agitação e a combinação agitada durante mais 20 min. O estágio G foi pré-misturado e adicionado como um pincel e a tinta foi finalmente ajustada com o estágio H.

A tinta experimental tinha 51,5% em peso de sólidos, 37,7%  
10 em volume de sólidos e concentração de volume de pigmento de 50,5%.

A tinta foi aplicada lado a lado sobre um painel único vedado com uma tinta branca à base d'água para interiores, de melhor qualidade comercial, como uma comparação. As tintas foram aplicadas com uma barra de espalhamento de arame de modo a obter reforços comparáveis. As tintas foram secadas durante uma hora a 50° e então uma faixa de manchas domésticas comuns foi aplicada a ambas películas e deixadas durante uma

hora antes da remoção com um limpador em spray doméstico. As manchas foram selecionadas dentre uma faixa de tipos hidrofílicos, por exemplo, café, vinho tinto, marcador à base d'água e caráter mais hidrofóbico, isto é, crayon, pastel oleoso, batom e uma graxa. Os resíduos de mancha deixados sobre a superfície da película foram classificados na base da extensão da remoção:

5                    5 = melhor (isto é, remoção total)                    0 = pior (nenhuma remoção)

Mancha	Controle comercial	Exemplo 5e
Café	3	3
Vinho tinto	2	3
Marcador à base d'água	5	5
Crayon	1	3
Pastel oleoso	5	5
Batom	1	4
Graxa	5	5

10                    A tinta do exemplo 5f, à base de um látex do exemplo 5e contendo um monômero fluorado adicionado como parte do estabilizador de macro-RAFT, mostra resistência a mancha superior à tinta de controle comercial.

**Exemplo 5g.** Preparação de um agente macro-RAFT de poli (2-acrilato de hidroxietila) com grau de polimerização  $n \approx 15$  usando ácido 2{[(butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} succínico (16,  $R^3 = C_4H_9$ ) do exemplo 5.

15                    Um frasco de fundo redondo de 50 ml foi carregado com 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (0,16 g, 0,50 mmol), ácido 2{[(butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} succínico (16,  $R^3 = C_4H_9$ ) (1,41 g, 5,00 mmol), acrilato de 2-hidroxietila (8,70 g, 75,0 mmol) e água (15,8 g). O frasco foi ajustado com um septo de borracha e os conteúdos magneticamente agitados enquanto 20                    sendo desoxigenado com nitrogênio durante 30 min. O frasco foi então imerso em um banho a 85° e agitado durante 4 h, após o que mais água (15,0 g) foi adicionada. A solução resultante tinha 24,6% de sólidos.  $^1H$  RMN indicou um grau de polimerização  $n \approx 15$  e mostrou cerca de 1% de acrilato de 2-hidroxietila não reagido.

**Exemplo 5h:** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila-co-metacrilato de metila- ácido acrílico) usando o agente macro-RAFT do exemplo 5g.

Estágio	Material	Massa (g)	Peso %	mMoles
A	Agente macro-RAFT poliHEA do ex. 5 g	0,404	0,93	0,20
	Componente de água da solução do agente macro-RAFT	1,213	2,79	
	4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (V-501)	0,032	0,07	0,10
B	Água desionizada	25,000	57,41	
C	Acrilato de butila	1,920	4,41	15,00
	Metacrilato de butila	1,920	4,41	19,20
D	Acrilato de butila	6,400	14,70	50,00
	Ácido acrílico	0,259	0,60	3,60
	Metacrilato de metila	6,400	14,70	64,00
	Fórmula total	43,549	100,00	

Um frasco de fundo redondo de 3 gargalos contendo uma barra de agitação magnética foi carregado com os estágios A e B, desoxigenado com nitrogênio durante 0,5 h, então imerso em um banho a 85° e agitado enquanto adicionando o estágio C (previamente desoxigenado) via funil de Hirschberg durante cerca de 1,5 h, seguido pelo estágio D (previamente desoxigenado) durante cerca de 4 h. Após resfriar, a remoção de uma pequena quantidade de coágulo (filtro de 60 µm) deu um látexável de 24,9% de sólidos.

**Exemplo 5i:** Preparação de um agente macro-RAFT com base em um copolímero de acrilato de 2-hidroxietila e metacrilato de metóxi PEG-7 com um grau total de polimerização  $n \approx 10$  usando ácido 2{[(butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} succínico (16,  $R^3 = C_4H_9$ ) do exemplo 5.

Sartomer CD-550 é o éster de metacrilato de metoxipoli (etileno glicol) que tem um grau médio de polimerização  $n \approx 7$ , como determinado por  $^1H$  RMN.

Um frasco de fundo redondo de 50 ml foi carregado com 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (0,16 g, 0,50 mmol), ácido 2{[(butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} succínico (16,  $R^3 = C_4H_9$ ) (1,41 g, 5,00 mmol), acrilato de 2-hidroxietila (2,90 g, 25,0 mmol), Sartomer CD-550 (10,2 g, 25,0 mmol)

e água (22,0 g). O frasco foi ajustado com um septo de borracha e os conteúdos foram magneticamente agitados enquanto sendo desoxigenados com nitrogênio durante 30 min. O frasco foi então imerso em um banho a 60° e agitado durante 4 h, após o que mais água (22,0 g) foi adicionada. A solução resultante tinha 24,4% de sólidos.  $^1\text{H}$  RMN mostrou 3% de acrilato de 2-hidroxietila não reagido e nenhum CD-550 detectável.

**Exemplo 5j:** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila-co-metacrilato de metila-co- ácido acrílico) usando o agente macro-RAFT do exemplo 5i.

Estágio	Material	Massa (g)	Peso %	mMoles
A	Agente macro-RAFT poli(HEA-co-CD-550) do ex. 5 i	0,566	1,28	0,20
	Componente de água da solução do agente macro-RAFT 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (V-501)	1,698	3,83	
		0,127	0,29	0,40
B	Água desionizada	25,000	56,45	
C	Acrilato de butila Metacrilato de butila	1,920 1,920	4,34 4,34	15,00 19,20
D	Acrilato de butila Ácido acrílico Metacrilato de metila	6,400 0,259 6,400	14,45 0,59 14,45	50,00 3,60 64,00
	Fórmula total	44,290	100,00	

Um frasco de fundo redondo de 3 gargalos contendo uma barra de agitação magnética foi carregado com os estágios A e B, desoxigenado com nitrogênio durante 0,5 h, então imerso em um banho a 60° e agitado enquanto adicionando o estágio C (previamente desoxigenado) via bomba de seringa durante cerca de 1,5 h, seguido pelo estágio D (previamente desoxigenado) durante cerca de 4 h. Após resfriar, a remoção de uma pequena quantidade de coágulo (filtro de 60  $\mu\text{m}$ ) deu um látex estável de 26,1% de sólidos.

**Exemplo 5k:** Preparação de um agente macro-RAFT com base em um copolímero de acrilato de 2-hidroxietila e metacrilato de metóxi PEG-11 com um grau total de polimerização  $n \approx 5$  usando ácido 2{[(butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} succínico ( $16, R^3 = \text{C}_4\text{H}_9$ ) do exemplo 5.

Sartomer CD-552 é o éster de metacrilato de metoxipoli (etileno glicol) que tem um grau médio de polimerização  $n \approx 11$ , como

determinado por  $^1\text{H}$  RMN.

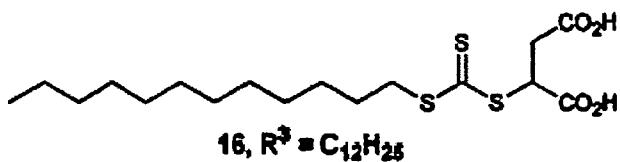
Um frasco de fundo redondo de 50 ml foi carregado com 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (0,16 g, 0,50 mmol), ácido 2{[(butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} succínico (16,  $\text{R}^3 = \text{C}_4\text{H}_9$ ) (1,41 g, 5,00 mmol), acrilato de 2-hidroxietila (2,90 g, 25,0 mmol), Sartomer CD-552 (14,6 g, 25,0 mmol) e água (29,0 g). O frasco foi ajustado com um septo de borracha e os conteúdos foram magneticamente agitados enquanto sendo desoxigenados com nitrogênio durante 30 min. O frasco foi então imerso em um banho a 85° e agitado durante 4 h, após o que mais água (28,0 g) foi adicionada. A solução resultante tinha 24,9% de sólidos.  $^1\text{H}$  RMN mostrou 2% de acrilato de 2-hidroxietila não reagido e nenhum CD-552 detectável.

**Exemplo 5l:** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila-co- metacrilato de metila-co- ácido acrílico) usando o agente macro-RAFT do exemplo 5k.

Estágio	Material	Massa (g)	Peso %	mMoles
A	Agente macro-RAFT poli(HEA-co-CD-552) do ex. 5 k	0,742	1,65	0,20
	Componente de água da solução do agente macro-RAFT 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (V-501)	2,226	4,95	
		0,127	0,28	0,40
B	Água desionizada	25,000	55,56	
C	Acrílico de butila	1,920	4,27	15,00
	Metacrilato de butila	1,920	4,27	19,20
D	Acrílico de butila	6,400	14,22	50,00
	Ácido acrílico	0,259	0,58	3,60
	Metacrilato de metila	6,400	14,22	64,00
Fórmula total		44,994	100,00	

Um frasco de fundo redondo de 3 gargalos contendo uma barra de agitação magnética foi carregado com os estágios A e B, desoxigenado com nitrogênio durante 0,5 h, então imerso em um banho a 70° e agitado enquanto adicionando o estágio C (previamente desoxigenado) via bomba de seringa durante cerca de 1,5 h, seguido pelo estágio D (previamente desoxigenado) durante cerca de 4 h. Após resfriar, a remoção de uma pequena quantidade de coágulo (filtro de 60  $\mu\text{m}$ ) deu um látex estável de 23,4% de sólidos.

**Exemplo 6:** Síntese de ácido 2-{[(dodecilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} succínico (16,  $\text{R}^3 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ).



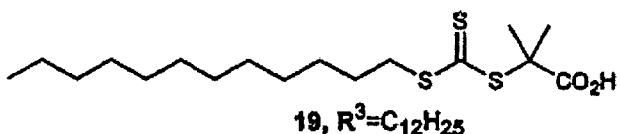
Trietilamina (13,0 ml, 9,4 g, 93 mmol) foi adicionada por seringa a uma solução agitada de dodecanotiol (20,2 g, 100 mol) e dissulfeto de carbono (12,6 g, 10,0 ml, 166 mmol) em tetraidrofurano (25 ml), em um frasco Erlenmeyer. A reação foi agitada em temperatura ambiente durante 1 h, 5 então rapidamente despejada em uma solução agitada de ácido maleico (38,3 g, 330 mmol) em tetraidrofurano (90 ml). O frasco Erlenmeyer foi enxaguado com mais tetraidrofurano (total de cerca de 10 ml) que também foi adicionado à solução de ácido maleico. A reação foi agitada em temperatura ambiente durante 0,5 h, então despejada em água (200 ml) contendo HCl (50 ml) 3 M e 10 extraída com éter- diclorometano 3:1 (v/v) (250 ml). A camada aquosa foi decantada de algum material amarelo insolúvel que foi então extraído com mais éter- diclorometano 3:1 (v/v) (40 ml). Os dois extratos orgânicos foram combinados, lavados com água (4x250 ml) e evaporados. O produto bruto foi dissolvido em etanol (150 ml) e lentamente adicionado a água (1200 ml) com 15 agitação vigorosa (magnética). A agitação continuou durante a noite e o produto foi coletado por filtração, lavado totalmente com água, secado em ar, e recristalizado de hexano contendo um pouco de etanol para dar o composto titular (16,  $r^3 = C_{12}H_{25}$ ) como um pó amarelo, 30,2, 77%.

**Exemplo 6a:** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila) usando ácido 20 2-{[(dodecilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} succínico (16,  $R^3 = C_{12}H_{25}$ ) do exemplo 6 como o estabilizador único.

Ácido 2{[(dodecilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} succínico (0,206 g, 0,522 mmol), 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (73 mg, 0,26 mmol), hidróxido de sódio (42 mg, 1,06 mmol) e água (80,5 g) foram adicionados a um frasco de fundo redondo que foi então vedado com um septo de borracha. A solução foi submetida a turbilhão para dispersar o reagente RAFT e então magneticamente agitada enquanto os conteúdos do

frasco foram desoxigenados com uma corrente de nitrogênio borbulhado. O frasco foi imerso em um banho de óleo a 60° e adição de acrilato de butila foi iniciada. A adição consistiu de um jato inicial de 0,10 g, seguido por uma alimentação contínua a 1,00 g/h durante 2 h, seguido por 5,97 g/h durante 5 mais 3 h para dar uma adição total de 20,0 g (0,156 mmol). A reação foi deixada prosseguir durante mais uma hora após a cessação da alimentação monomérica para permitir que a polimerização alcance conversão mais elevada.

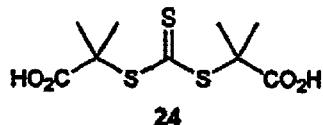
**Exemplo 7.** Síntese de ácido 2{[(dodecilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} metilpropanóico (19, R<sup>3</sup> = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>).



Uma solução agitada de dodecanotiol (12 ml, 50 mmol) e brometo de tetrapropilâmônio (0,54 g, 2,0 mmol) em acetona (30 ml) foi tratada com solução de hidróxido de sódio a 50% (4,2 g, 53 mmol), seguido pela adição lenta de uma solução de dissulfeto de carbono (2,4 ml, 50 mmol) em acetona (10 ml). A mistura foi agitada durante 20 min, tempo em que a maior parte do sólido dissolveu. Clorofórmio (6,0 ml, 25 mmol) foi então adicionado, seguido por solução de hidróxido de sódio a 50% (20 ml) e hidróxido de sódio sólido (2,5 g, 62,5 mmol). O frasco foi colocado em um banho de água para controlar a evolução do calor. Após 2 h, a mistura foi diluída com acetona (50 ml) e filtrada. O sólido coletado foi lavado com acetona (2x25 ml). O filtrado combinado e lavagens foram evaporados até quase secura sob pressão reduzida então diluído com água (200 ml) e acidulado em pH <1 com ácido clorídrico concentrado. O precipitado foi coletado, lavado com água (2x30 ml) e secado. O sólido resultante foi dissolvido em éter/ petrolato 50:50 (200 ml) e evaporado até quase secura. Petrolato (50 ml) foi adicionado e a solução resultante mantida a 4° durante a noite para cristalizar o produto. O tritiocarbonato desejado (19, R<sup>3</sup> = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)

foi obtido como cristais amarelos (5,31 g, 29%).

**Exemplo 8:** Síntese de ácido 2,2'-(tioxometileno) di (sulfanil) bis (2-metilpropanóico) (24).



Este composto foi preparado de acordo com o procedimento de

- 5 Lai, J.T.; Filla, D.; Shea, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6754 e obtido como um pó amarelo fino.

**Exemplo 8a:** Preparação de um agente macro-RAFT poli (ácido acrílico) tendo duas extremidades hidrofílicas e com grau de polimerização  $n \approx 10$  usando ácido 2,2'-(tioxometileno) di (sulfanil) bis (2-metilpropanóico) (24)

10 do exemplo 8.

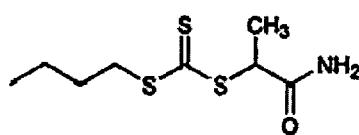
Ácido 2,2'-(tioxometileno) di (sulfanil) bis (2-metilpropanóico) (22) (0,150 g, 0,532 mmol), 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (30 mg, 0,11 mmol), ácido acrílico (0,388 g, 5,38 mmol), hidróxido de sódio (42,5 mg, 1,06 mmol), água (2,00 g) e dioxano (1,00 g) foram colocados em um frasco de fundo redondo de 10 ml. O frasco foi vedado com um septo de borracha e submetido a turbilhão para dissolver os conteúdos. A solução resultante foi desoxigenada borbulhando nitrogênio através dele durante 5 min. O frasco foi então imerso em um banho de óleo a 60° e a polimerização foi deixada prosseguir durante 2 h.

- 20 **Exemplo 8b:** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila) usando o agente macro-RAFT do exemplo 8a.

A solução de poli (ácido acrílico) do exemplo 8a (1,76 g da solução, contendo 0,262 g, 0,262 mmol do agente macro-RAFT), 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (71 mg, 0,25 mmol), hidróxido de sódio (83 mg (2,1 mmol) e água (80,3 g) foram colocados em um frasco de fundo redondo que foi então vedado com um septo de borracha. A solução foi submetida a turbilhão para dispersar o agente RAFT e então magneticamente agitada e

desoxigenada com uma corrente de nitrogênio borbulhado. O frasco foi imerso em um banho de óleo a 60° e a adição de acrilato de butila foi iniciada. Um jato inicial de 0,10 g foi seguido por uma alimentação contínua a 1,00 g/h durante 2 h, seguido por 5,97 g/h durante mais 3 h, para dar uma adição total de 20,0 g (0,156 mol). O aquecimento continuou durante mais uma hora após o término da adição de monômero.

**Exemplo 9:** Síntese de butil tritiocarbonato de 2-amino-1-metil-2-oxoetila (25, R<sup>3</sup> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).



25, R<sup>3</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Acetona (230 ml), brometo de tetrapropilamônio (1,86 g, 6,67 mmol) e butanotiol (93 ml, 7,8 g, 8,8 mmol) foram adicionados a uma solução de hidróxido de sódio (3,5 g, 88 mmol) em água (12 ml), e a mistura foi agitada em um frasco tampado durante 20 min. Dissulfeto de carbono (5,7 ml, 7,2 g, 95 mmol) foi adicionado e a solução agitada durante mais 20 min. 2-Bromopropionamida (13,3 g, 87,5 mmol) foi adicionada e a mistura deixada durante 14 h. A reação foi acidulada com ácido clorídrico 2M (50 ml) e o volume foi reduzida a cerca de 100 ml por evaporação sob pressão reduzida. O resíduo foi diluído com água (400 ml) e extraído com acetato de etila (400 ml). A camada orgânica foi lavada com água (100 ml) e cloreto de sódio saturado (100 ml), secada com sulfato de sódio e evaporada até secura sob pressão reduzida. O resíduo foi dissolvido em éter (200 ml) e petrolato (150 ml) e escoado através de um funil Buchnwer de 10 cm de diâmetro carregado ¾ com sílica gel. O filtrado foi concentrado a cerca de ½ volume para dar o composto titular como uma cultura de cristais amarelos (15,7 g, 76%). A sílica gel foi lavada com acetato de etila que foi então combinado com os licores mãe da primeira cultura de cristais. A solução resultante foi evaporada até secura sob pressão reduzida e parcialmente purificada por cromatografia

usando éter/ petróleo leve. Recristalização de éter/ petrolato deu uma Segunda cultura de tritiocarbonato (3,76 g, 18%). Uma amostra analiticamente pura foi obtida por recristalização das culturas combinadas de éter/ petrolato (17,5 g, 84%).

- 5   **Exemplo 9a.** Preparação de um agente macro-RAFT de poliacrilamida com grau de polimerização  $n \approx 15$  usando butil tritiocarbonato de 2-amino-1-metil-2-oxoetila (25,  $R^3 = C_4H_9$ ) do exemplo 9.

Butil tritiocarbonato de 2-amino-1-metil-2-oxoetila (25,  $R^3 = C_4H_9$ ) (0,556 g, 2,34 mol), 2,2-azobis{2-metil-N-[1,1-bis (hidroximetil) -2-

- 10 hidroxietil] propionamida}, (97 mg, 0,024 mmol), acrilamida (2,50 g, 35,2 mmol), dioxano (15,2 g) e água (5,01 g) foram adicionados a um frasco de fundo redondo de 10 ml. Este foi tampado com um septo de borracha e submetido a turbilhão para dissolver o agente RAFT, e a solução resultante foi desoxigenada borbulhando nitrogênio através da mesma durante 5 min. O 15 frasco foi então imerso em um banho de óleo a 60° durante 2 h, então a 85° durante mais 2 h, para efetuar a polimerização.

**Exemplo 9b.** Preparação de poli (acrilato de butila) não ionicamente estabilizado usando o agente macro-RAFT de poliacrilamida do exemplo 9a.

A solução de agente macro-RAFT de poliacrilamida do exemplo 9a (4,40 g da solução, contendo 0,524 mmol de agente macro-RAFT), 2,2'-azobis

- 20 {2-metil-N-[1,1-bis (hidroximetil)-2-hidroxietil] propionamida} (0,105 g, 0,257 mmol), cloreto de sódio (0,153 g, 2,62 mmol) e água (80,0 g) foram adicionados a um frasco de fundo redondo que foi então vedado com um septo de borracha. A solução foi submetida a turbilhão para dispersar o agente RAFT e então magneticamente agitada enquanto os conteúdos do frasco foram desoxigenados com uma corrente de nitrogênio borbulhado. O frasco foi imerso em um banho de óleo a 75° e a adição de acrilato de butila foi iniciada com um jato inicial de 0,10 g, seguido por uma alimentação contínua a 1,00 g/h durante 2 h, seguido por 5,97 g/h durante 25

mais 3 h para dar uma adição total de 20,0 g (0,156 mol). O aquecimento continuou durante 1 h após o término da alimentação monomérica para permitir que a polimerização alcance conversão elevada.

**Exemplo 9c.** Preparação de um agente macro-RAFT de poli (acrilamida)-bloco-poliestireno com graus respectivos de polimerização  $n \approx 25$  e  $n \approx 13$  usando butil tritiocarbonato de 2-amino-1-metil-2-oxoetila (25,  $R^3 = C_4H_9$ ) do exemplo 9.

Uma solução de butil tritiocarbonato de 2-amino-1-metil-2-oxoetila (0,233 g, 0,983 mmol), 2,2'-azobis {2-metil-N-[1,1-bis (hidroximetil) -2-hidroxietil] propionamida} (0,042 g, 0,102 mmol) e acrilamida (1,78 g, 25,1 mmol) em dioxano (10 g) e água (3,1 g) em um frasco de fundo redondo de 50 ml foi magneticamente agitada e borrifada com nitrogênio durante 5 min. O frasco foi então aquecido a 80° durante 1,5 h. Ao término desse período, estireno (2,02 g, 1,94 mmol) foi adicionado ao frasco e o aquecimento continuou a 80° durante mais 20 h. A solução de copolímero resultante tinha 19,7% de sólidos.

**Exemplo 9d.** Preparação de um polímero em suspensão de poli (estireno-co-divinilbenzeno) usando o agente macro-RAFT do exemplo 9c.

2,2'-azobis (isobutilonitrila) (0,48 g, 2,9 mmol) foi dissolvido em estireno (41,3 g, 0,40 mol) e divinilbenzeno (0,58 g, 4,5 mmol) em um frasco de 250 ml usando um banho ultrassônico. Quando uma solução límpida foi obtida, a solução de copolímero em bloco do exemplo 9c (1,7 g da solução contendo 0,33 g, 0,098 mmol de agente macro-RAFT) e água (157 g) foi adicionada e a mistura intermitentemente agitada vigorosamente durante um período de 10 min. A dispersão bruta assim obtida foi reciclada através de um homogeneizador Avestin Emusiflex C50, operando a 1054 kg/cm<sup>2</sup> durante um período de 5 min. A emulsão resultante foi transferida a um frasco de fundo redondo de 250 ml, borrifada com nitrogênio durante 5 min, agitada com um agitador aéreo a 138 rpm, e aquecida a 70°C em um banho de água.

A reação continuou nesta taxa e temperatura de agitação e sob uma manta de nitrogênio durante 21 h. Uma dispersão de partículas com tamanhos de partícula substancialmente na faixa de 1 a 10  $\mu\text{m}$  (como estimado por microscopia luminosa) foi obtida.

- 5   **Exemplo 9e:** Preparação de um agente macro-RAFT de poli (N,N-metacrilato de dimetilaminoetila) tendo grau de polimerização  $n \approx 5$  usando butil tritiocarbonato de 2-amino-1-metil-2-oxoetila (25,  $R^3 = \text{C}_4\text{H}_9$ ) do exemplo 9.

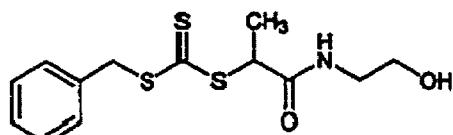
Butil tritiocarbonato de 2-amino-1-metil-2-oxoetila (25,  $r^3 = \text{C}_4\text{H}_9$ ) (0,288 g, 121 mmol), diidrocloreto de 2,2'-azobis (2-metilpropionamida) (34 mg, 0,13 mmol), metacrilato de N,N-dimetilaminoetila (DMAEMA) (0,956 g, 6,09 mmol), dioxano (2,25 g) e água (2,24 g) foram colocados em um frasco de fundo redondo de 10 ml. O frasco foi tampado com um septo de borracha e submetido a turbilhão para dissolver o agente RAFT, e a solução foi desoxigenada borbulhando nitrogênio através da mesma durante 5 min. O frasco foi então imerso em um banho de óleo a 60° durante 2,5 h para a polimerização prosseguir.

**Exemplo 9f:** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila) cationicamente estabilizado usando o agente macro-RAFT de poliDMAEMA do exemplo 9e.

20           A solução de agente macro-RAFT de poliDMAEMA do exemplo 9e (2,47 g da solução, contendo 0,52 mmol de agente macro-RAFT), diidrocloreto de 2,2'-azobis (2-metilpropionamida) (71 mg, 0,26 mmol), 32% de ácido clorídrico (0,210 g, 1,84 mol) e água (80,1 g) foram colocados em um frasco de fundo redondo que foi então vedado com um septo de borracha e submetido a turbilhão para dispersar o agente RAFT. A solução resultante foi então magneticamente agitada sendo desoxigenada com uma corrente de nitrogênio borbulhado. O frasco foi imerso em um banho de óleo a 60° e a adição de acrilato de butila foi iniciada. Um jato inicial de 0,10 g foi seguido por uma alimentação contínua a 1,00 g/h durante 2 h, então por uma

alimentação a 5,97 g/h durante mais 3 h para dar uma adição total de 20,0 g (0,156 mol). O aquecimento continuou durante mais uma hora após o término da alimentação monomérica para permitir que a polimerização alcance conversão elevada.

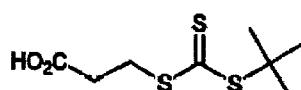
- 5   **Exemplo 10:** Síntese de 2-[(2-hidroxietil) amino]-1-metil-2-oxoetyl tritiocarbonato de benzila.



Uma solução de hidróxido de sódio (1 g; 25 mmol) em água (5 ml) foi adicionada a acetona (70 ml), seguido por brometo de tetrapropilâmônio (0,53 g; 20 mmol) e então benzil mercaptana (3,11 g; 25 mmol; 2,94 ml) com agitação. Após 20 min, dissulfeto de carbono (2,12 g; 27,5 mmol; 1,76 ml) foi adicionado em gotas, ocasionando uma coloração amarelo brilhante. Após agitar a solução resultante durante mais 15 min, ácido 2-bromopropanóico (3,83 g; 25 mmol; 2,26 ml) foi adicionado em gotas e então o total foi agitado durante 17 h. Acetona e excesso de dissulfeto de carbono foram removidos em alto vácuo até uma mistura amarela turva ser obtida. Isto foi diluído com água (100 ml) e acidulado com HCl 2 M. O óleo amarelo resultante foi extraído em éter, os extratos combinados foram secados ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e o solvente removido em alto vácuo. O líquido viscoso resultante foi destilado ( $80^\circ/\text{0,13 Pa, Kugelrohr}$ ) para remover ácido 2-bromopropanóico não reagido, deixando um ácido 2-{{[benzilsulfanil] carbonotioil] sulfanil} propanóico como um óleo viscoso que solidificou em permanência (3,71 g; 54%). Este composto (13,6 mmol) foi dissolvido em tetraidrofurano (40 ml) e tratado com 1,1'-carbonildiimidazol (2,64 g; 16,3 mmol), em porções, como um sólido, e então o total foi agitado em temperatura ambiente durante 30 min até cessar a liberação de  $\text{CO}_2$ . A solução resultante foi então resfriada a  $-50^\circ$  e tratada com etanolamina (1,00 g; 16,3 mmol; 0,98 ml) em gotas. A mistura de reação foi agitada durante a

noite enquanto aquecendo em temperatura ambiente. O tetraidrofurano foi removido em alto vácuo e o resíduo heterogêneo foi dissolvido em acetona (80 ml) e lavado com água (2x40 ml). A camada orgânica foi secada ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e evaporada em alto vácuo para dar um líquido laranja que foi submetido a cromatografia cintilante em sílica (acetato de etila). O produto foi obtido como um óleo amarelo (0,91 g, 21%). Trituração com hexano/ éter deu o composto titular como um pó amarelo claro fino (0,69 g).

**Exemplo 11:** Síntese de ácido 3-{{[(terc-butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} propanóico.



Uma solução de hidróxido de sódio (1,0 g; 25 mmol) em água (5 ml) foi adicionada a acetona (70 ml) seguido por brometo de tetrapropilâmônio (0,53 g; 20 mmol) e então terc-butil mercaptana (2,26 g; 25 mmol; 2,82 ml) com agitação, formando um precipitado branco. Após 20 min, dissulfeto de carbono (2,12 g; 27,5 mmol; 1,67 ml) foi adicionado em gotas fazendo o precipitado desaparecer lentamente e formar uma solução laranja. Após agitar a solução resultante durante mais 40 min, ácido 2-bromopropanóico (3,83 g; 25 mmol; 2,26 ml) foi adicionado em gotas e então o total foi agitado durante 18 h. Acetona e excesso de dissulfeto de carbono foram removidos em alto vácuo para dar um óleo laranja. Este foi diluído com água (100 ml) dando uma solução aquosa de pH 4. Isto foi extraído com éter, os extratos combinados foram secados ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e o solvente removido em alto vácuo. O óleo laranja viscoso restante foi congelado em nitrogênio líquido e mantido no congelador durante 20 h, durante este tempo a massa sólida desenvolveu-se. O sólido foi triturado com hexano com agitação durante 2 h e então filtrado, lavando com mais hexano,. O composto titular foi obtido como um sólido amarelo (20,6 g; 35%).

**Exemplo 11a:** Preparação de um látex de poli (acrilato de butila) diretamente

de ácido 3-{[(terc-butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} propanóico do exemplo 11.

Ácido 3-{[(terc-butilsulfanil) carbonotioil] sulfanil} propanóico (0,213 g, 0,517 mmol), uma solução aquosa a 25% de hidróxido de trimetilamônio (0,187 g, 0,512 mmol) e água (80,5 g) foram colocados em um frasco de fundo redondo de 100 ml e sonicados em um banho sônico durante 5 min para dissolver o reagente RAFT. 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanóico) (83 mg, 0,30 mmol) foi a seguir adicionado ao frasco que foi então vedado com um septo de borracha e submetido a turbilhão para dispersar o iniciador. A solução resultante foi então magneticamente agitada enquanto sendo desoxigenada com uma corrente de nitrogênio borbulhado durante 5 min. O frasco foi imerso em um banho de óleo a 60° e a adição de acrilato de butila foi iniciada. Um jato inicial de 0,10 g foi seguido por uma alimentação contínua a 1,00 g/h durante 2 h, então por uma alimentação a 5,97 g/h durante mais 3 h para dar uma adição total de 20,0 g (0,156 mol). O aquecimento continuou durante mais uma hora após o término da alimentação monomérica para permitir à polimerização alcançar uma conversão elevada.

A referência a qualquer técnica anterior neste relatório não é, nem deve ser considerada como um reconhecimento ou qualquer forma de sugestão de que a técnica anterior forma parte do conhecimento geral comum na Austrália.

Em todo este relatório e nas reivindicações que seguem, salvo se o contexto requerer ao contrário, a palavra "compreender" e variações como "compreende" e "compreendendo" será entendida como implicando a inclusão de um número inteiro descrito ou etapa ou grupo de números inteiros ou etapas mas não a exclusão de qualquer outro número inteiro ou etapa de números inteiros ou etapas.

Os versados na técnica irão reconhecer que a invenção descrita aqui é susceptível a variações e modificações diferentes das especificamente

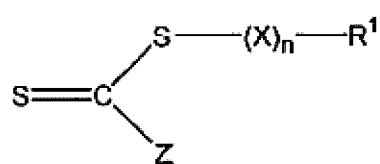
descritas. Deve-se entender que a invenção inclui todas estas variações e modificações que estão dentro do espírito e escopo. A invenção também inclui todas as etapas, aspectos, composições e compostos referidos e indicados neste relatório, individual ou coletivamente, e quaisquer e todas as 5 combinações de quaisquer duas ou mais de referidas etapas ou aspectos.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparar uma dispersão aquosa de partículas de polímero, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

- (i) preparar uma dispersão tendo uma fase aquosa contínua, uma fase orgânica dispersa compreendendo um ou mais monômeros etilicamente insaturados, e um agente RAFT anfifílico como um estabilizador para referida fase orgânica, e
- (ii) polimerizar referidos um ou mais monômeros etilicamente insaturados sob o controle de referido agente RAFT anfifílico para formar referida dispersão aquosa de partículas de polímero,

em que o agente RAFT anfifílico tem a fórmula geral (4):



(4)

em que cada X é independentemente um resíduo polimerizado de um monômero etilicamente insaturado, n é um inteiro de 0 a 100, R<sup>1</sup> é um grupo orgânico opcionalmente substituído com um ou mais grupos hidrofílicos ou hidrofóbicos, selecionado dentre alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcóxi arila ou heteroarila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cada sendo substituído com um ou mais grupos hidrofílicos selecionados dentre -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>R', -SO<sub>3</sub>H, -OSO<sub>3</sub>H, -SOR', -SO<sub>2</sub>R', -OP(OH)<sub>2</sub>, -P(OH)<sub>2</sub>, -PO(OH)<sub>2</sub>, -OH, -OR', -(OCH<sub>2</sub>-CHR)<sub>w</sub>-OH, -CONH<sub>2</sub>, CONHR', CONR'R'', -NR'R'', N<sup>+</sup>R'R''R''', onde R é selecionado dentre alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, w é 1 a 10, R', R'' e R''' são independentemente selecionados dentre alquila e arila e que são opcionalmente substituídos com um ou mais substituintes hidrofílicos selecionados dentre -CO<sub>2</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -OSO<sub>3</sub>H, -OH, -(COCH<sub>2</sub>CHR)<sub>w</sub>-OH, -CONH<sub>2</sub>, -SOR e SO<sub>2</sub>R e sais dos mesmos; e Z é qualquer grupo que pode promover reatividade suficiente do grupo

- tiocarbonila para a adição de radical enquanto não retardando a taxa de fragmentação na extensão de que ocorre um retardo inaceitável de polimerização, selecionado dentre arila opcionalmente substituída, heterociclica opcionalmente substituída, arilalquila opcionalmente substituída,  
5 alquiltio opcionalmente substituído, arilalquiltio opcionalmente substituído, dialcóxi ou diarilóxi fosfinil [-P(=O)OR<sup>2</sup><sub>2</sub>], dialquil- ou diaril- fosfinil [-P(=O)R<sup>2</sup><sub>2</sub>], acilamino opcionalmente substituído, acilimino opcionalmente substituído, amino opcionalmente substituído, R<sup>1</sup>-(X)<sub>n</sub>-S- e uma cadeia de polímero formada por qualquer mecanismo, em que R<sup>1</sup>; X e n são como  
10 definidos na reivindicação 1, e R<sup>2</sup> é selecionado dentre o grupo compreendendo alquila C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> opcionalmente substituída, alquenila C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> opcionalmente substituída, arila opcionalmente substituída, heterociclica opcionalmente substituída, aralquila opcionalmente substituída, alcarila opcionalmente substituída.
- 15 2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dispersão da etapa (i) é preparada por formação de uma solução de agente RAFT anfifílico em água e polimerizar o monômero etenicamente insaturado adicionado sob o controle do agente RAFT anfifílico.
3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo  
20 fato de que a dispersão da etapa (i) é preparada por formação de uma composição compreendendo agente RAFT anfifílico insolúvel em água e monômero etenicamente insaturado, e combinando esta composição com água.
4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo  
25 fato de que o agente RAFT é dissolvido em monômero, opcionalmente junto com solvente orgânico.
5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dispersão da etapa (i) é preparada por formação de uma composição compreendendo agente RAFT anfifílico insolúvel em água e

água, e combinando esta composição com monômero etilenicamente insaturado.

6. Método para preparar uma tinta, carga, adesivo, revestimento base ou selante, caracterizado pelo fato de compreender preparar  
5 uma dispersão como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, e combinar a dispersão com um ou mais componentes de formulação.

RESUMO

“MÉTODOS PARA PREPARAR UMA DISPERSÃO AQUOSA DE PARTÍCULAS DE POLÍMERO, E PARA PREPARAR UMA TINTA, CARGA, ADESIVO, REVESTIMENTO BASE OU SELANTE.”

5           A invenção provê um método para preparar uma dispersão aquosa de partículas de polímero compreendendo as seguintes etapas: (i) preparar uma dispersão tendo uma fase aquosa contínua, uma fase orgânica dispersa compreendendo um ou mais monômeros etilicamente insaturados, e um agente RAFT anfifílico como um estabilizador para referida fase orgânica, e (ii) polimerizar referidos um ou mais monômeros etilicamente insaturados sob o controle de referido agente RAFT anfifílico para formar referida dispersão aquosa de partículas de polímero, novos agentes RAFT anfifílicos para uso neste método, novos agentes RAFT utilizáveis para fabricar estes agentes RAFT anfifílicos e métodos para sua fabricação.

10