



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

(11) PI 0509760-6 B1

(22) Data do Depósito: 06/04/2005

(45) Data de Concessão: 10/11/2015
(RPI 2340)



(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE FOSFONATOS, FOSFONATOS TERMINADOS EM HIDRÓXI, MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM REVESTIMENTO PROTETOR, MÉTODO PARA MELHORAR AS PROPRIEDADES DE LUBRICIDADE DE UM LUBRIFICANTE E MÉTODO PARA MELHORAR AS PROPRIEDADES DE DISPERSÃO DE SÓLIDOS EM PARTÍCULAS. PARA MELHORAR AS PROPRIEDADES DE LUBRICIDADE DE UM LUBRIFICANTE E MÉTODO PARA MELHORAR AS PROPRIEDADES DE DISPERSÃO DE SÓLIDOS EM PARTÍCULAS.

(51) Int.Cl.: C08G 79/02; C08G 65/335; B05D 3/10; C10M 153/00

(30) Prioridade Unionista: 07/04/2004 US 60/560,190, 05/04/2005 US 11/099,011

(73) Titular(es): RHODIA INC.

(72) Inventor(es): SHIMING WO, JOHN MARSHALL BAKER

**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE FOSFONATOS, FOSFONATOS
TERMINADOS EM HIDRÓXI, MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM
REVESTIMENTO PROTETOR, MÉTODO PARA MELHORAR AS PROPRIEDADES
DE LUBRICIDADE DE UM LUBRIFICANTE E MÉTODO PARA MELHORAR AS
PROPRIEDADES DE DISPERSÃO DE SÓLIDOS EM PARTÍCULAS**

Campo da Invenção

[001] A presente invenção refere-se, de maneira geral, a um processo aperfeiçoado para a síntese de fosfonatos de polioxialquilenos em alto rendimento e a propriedades aperfeiçoadas de tratamento superficial, por exemplo, propriedades de revestimento e dispersão que podem ser conseguidas por diversos usos destes compostos em formulações, especialmente formulações aquosas.

Fundamentos da Invenção

[002] Mono-ésteres de ácido alquil fosfórico C_1-C_4 são usados há muitos anos como agentes de molhamento, detergentes e inibidores aquosos de corrosão; no entanto, o grupo alquil de cadeia curta só é capaz de liberar um número muito limitado de benefícios. Além do mais, estes ésteres de alquil fosfato de cadeia curta, ainda que solúveis em água, tendem a realizar espumação inaceitável sob certas condições.

[003] Para obter benefícios adicionais da porção de alquil e minimizar as características de formação de espuma, a técnica estendeu o comprimento da cadeia de alquil até o intervalo de cerca de C_6-C_{30} . Esta porção de alquil de cadeia longa proporcionou propriedades adicionais que permitiram que os ésteres de fosfato de mono-alquil solúveis em água fossem usados em sistemas de recuperação de óleo secundários; como aditivos de asfalto e como componentes em fluidos de transmissão de potência.

[004] No entanto, os benefícios realizados pela porção de alquil também limitaram os usos destes compostos de fosfato porque a hidrofobicidade da cadeia de alquil prejudicou o uso dos compostos em formulações aquosas. Como resultado, a técnica explorou uma terceira abordagem que foi substituir o radical com cadeia longa de mono-alquil nos compostos de fosfato com uma porção de polioxialquilenos.

[005] Os polioxialquilenos por si, tais como homopolímeros e copolímeros de óxido de alquilenos (EO), óxido de propileno (PO), e óxido de butileno (BO) são relativamente baratos e são uma classe muito útil de polímeros, isto é, eles têm um espectro muito amplo de aplicações. Eles funcionam como plastificantes nas indústrias de adesivos, cerâmicos e de papel; como lubrificantes no lubrificante sintético, trabalhos com metal, borracha natural e sintética e indústrias têxteis; como revestimento protetor nas indústrias de eletrodeposição, eletro-polimento e moldagem plástica; e como agente de controle de espuma em instalações de tratamento de água e de águas residuais.

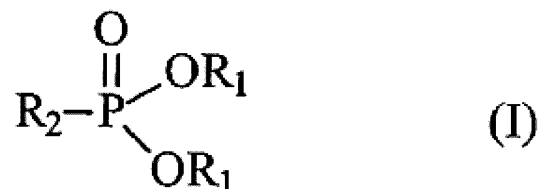
[006] A substituição do grupo mono-alquil de cadeia longa no ácido fosfórico por uma porção de homopolímero ou copolímero de polioxialquilenos foi razoavelmente bem sucedida em conseguir miscibilidade da água junto com uma redução nas características de formação de espuma. Estes ésteres de fosfato mono-alcoxilados foram descritos como sendo usados como dispersantes para partículas orgânicas e inorgânicas em composições aquosas, por exemplo, como tenso-ativos de compatibilidade para reduzir o agrupamento

de pigmentos em tintas látex. Eles também foram descritos como sendo úteis como agentes de espessamento em fluidos hidráulicos aquosos; como inibidores de corrosão; e como inibidores de escala em composições aquosas refrigerantes.

[007] No entanto, embora os ésteres de fosfato de polioxialquileno possam proporcionar, teoricamente, muitos benefícios úteis adicionais, eles sofrem de alguns inconvenientes sérios face ao seu desejo comercial. No início, ésteres de fosfato de mono-alquil e mono-polioxialquileno, embora altamente desejáveis por causa da força de adesão ao substrato realizada pela porção de fosfato, são extremamente difíceis de preparar em altos rendimentos e pureza. As sínteses atuais tendem a produzir quantidades significativas dos fosfatos de dialquil menos desejáveis, fosfatos de dipolioxialquilenos e impurezas que requerem purificação extensiva e cara e procedimentos de isolamento. Por exemplo, os processos convencionais dão uma mistura de ésteres de fosfato de mono alquil e dialquil com uma razão de não mais do que 90:10. Esforços para suprimir a formação de ésteres de dialquil tendem a resultar na produção de uma grande quantidade de ácido fosfórico corrosivo na composição do produto.

[008] Além do mais, embora a porção de fosfato se ligue ou ancore a muitas superfícies diferentes de substratos, só o fará sob condições razoavelmente moderadas. Ou seja, os fosfatos tendem a instáveis tanto termicamente quanto hidroliticamente. A temperaturas elevadas, os fosfatos são suscetíveis a hidrólise tanto sob condições básicas quanto ácidas.

[009] Reconheceu-se na técnica que fosfonatos de alquil de cadeia longa tendo a estrutura geral de fórmula 1:



em que R₁ é independentemente H ou C₁ a C₄ alquil e R₂ é C₆ ou alquil mais alto, são muito mais estáveis do que os fosfonatos, tanto do ponto de vista térmico quanto hidrolítico e eles também são conhecidos por reagirem ou interagirem com superfícies de muitos materiais diferentes. Eles têm uma afinidade muito forte por metal, particularmente alumínio e partículas de sais inorgânicos. Estes fosfonatos são usados para impedir a mácula de superfícies de alumínio devido à oxidação e eles também proporcionam um efeito de lubricidade ao metal, isto é, os revestimentos que utilizam estes fosfonatos de cadeia longa sobre substratos de metal são capazes de diminuir o desgaste de contato durante o processamento ou uso do metal.

[010] Os fosfonatos de alquil de cadeia longa também são usados como revestimentos sobre cargas inorgânicas ou pigmentos de metal para melhorar a dispersão dos mesmos por meio da redução da energia requerida para dispersar a carga ou pigmento, especialmente em substratos poliméricos. O uso destes fosfonatos de alquil dispersantes aumenta a quantidade de carga que pode ser incorporada em um lote principal, melhorando deste modo a estabilidade em armazenamento da carga; o processamento da carga na matriz

plástica; e as propriedades físicas do produto de polímero com carga.

[011] Os fosfonatos de alquil com cadeia longa também têm sido usados em ambientes orgânicos como inibidores de corrosão, lubrificantes sintéticos, aditivos de retardação de chama e agentes de tratamento têxtil. Como resultado de sua alta solubilidade em óleo, eles são usados em fluidos de transmissão de potência, aditivos de lubrificante de pressão extrema e como agentes de espessamento de graxa com alto ponto de fusão.

[012] Tanto no caso de fosfato de mono alquil quanto de fosfonato, o grupo fosfato ou fosfonato serve como a âncora, isto é, proporciona a força adesiva para ligar o composto ao substrato e a cadeia de mono alquil na ligação C-O-P ou C-P, conforme for o caso; quer seja uma propriedade de lubricidade, ou dispersão, ou anti-mácula/anti-oxidante. No caso destas moléculas de alquil de cadeia longa, a consecução destes benefícios pode ser atribuída à hidrofobização da superfície do substrato por meio do grupo ligado ao átomo de carbono da ligação C-O-P ou C-P.

[013] No entanto, como acontece com os compostos de fosfato discutidos acima, um dos inconvenientes dos fosfonatos de alquil é que eles têm uma faixa muito estreita de aplicações devido ao fato de que o grupo alquil (i) só é capaz de entregar um número muito limitado de benefícios; (ii) os alquils C₁-C₄ tendem a formar espuma sob certas condições; e (iii) os fosfonatos de alquil de cadeia longa não são solúveis em água, o que, obviamente, impede a sua aplicação em formulações aquosas.

[014] A grande diversidade destes diversos compostos de fosfato e fosfonato é uma indicação de que todos eles não são igualmente úteis. É usual encontrar alguns destes compostos funcionando muito bem, por exemplo, proporcionando uma propriedade de dispersão ou de revestimento em um ambiente e não funcionando de maneira alguma em um outro ambiente. Deste modo, existe a necessidade contínua e uma busca incessante por novos compostos e composições contendo fósforo, tais como os fosfonatos, assim como de métodos para preparar os mesmos para satisfazer muitas necessidades não atendidas.

[015] Por conseguinte, é um objetivo desta invenção proporcionar compostos e composições de fosfonato com uma faixa de aplicabilidade e utilidade igual ou maior do que muitos homo- e co-polímeros de polioxialquileno e tendo, além disso, propriedades melhoradas de adesão ao substrato.

[016] Também é um objetivo desta invenção proporcionar um processo direto, relativamente barato para a produção destes fosfonatos aperfeiçoados com alto rendimento e pureza.

[017] Adicionalmente, é um outro objetivo desta invenção proporcionar um processo para a síntese destes compostos de fosfonato em que a porção ligada ao átomo de carbono na ligação C-P do fosfonato é opcionalmente finalizado com um grupo hidroxila.

[018] Outros objetivos ficarão evidentes a partir da descrição a seguir e das reivindicações anexas.

Sumário da Invenção

[019] A presente invenção está direcionada para um processo para a produção de fosfonatos de polioxialquileno.

[020] O processo permite a síntese com alto rendimento destes fosfonatos de polioxialquileno a temperaturas relativamente baixas com baixas impurezas e/ou formações de sub-produtos indesejáveis concomitantes.

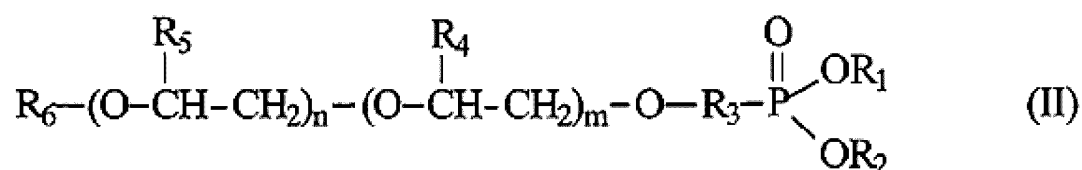
[021] Além do mais, a síntese pode realizar produtos em que a porção de polioxialquileno é finalizada com um grupo hidroxil.

[022] O presente processo requer reagir um polialquileno glicol alquênico éter, conforme definido adiante, com um fosfito, também definido adiante, na presença de um radical iniciador.

[023] Os produtos produzidos por este processo têm propriedades melhoradas de lubrificação, plastificação, dispersão e de revestimento protetor com relação a compostos contendo fósforo similares no estado da técnica.

Descrição Detalhada da Invenção

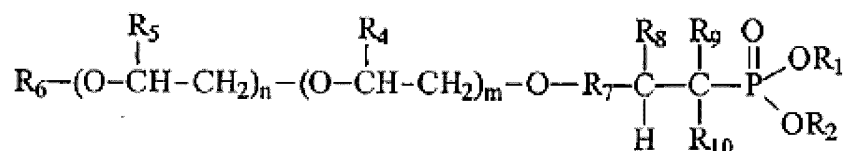
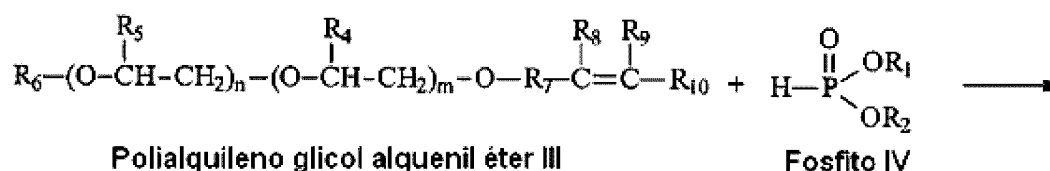
[024] A presente invenção refere-se a um processo para a formação de composições contendo fosfonatos de polioxialquileno que tenham a estrutura geral da fórmula II:



em que R_1 e R_2 são independentemente H, C_1 - C_{20} alquil, C_3 - C_{20} cicloalquil ou C_6 - C_{20} aralquil; R_3 é C_2 - C_{20} alquil, C_4 - C_{20} cicloalquil ou C_8 - C_{20} aralquil substituído ou não substituído; R_4 e R_5 são independentemente H ou C_1 - C_2 alquil; R_6 é H, C_1 - C_{20} alquil, C_3 - C_{20} cicloalquil ou C_6 - C_{20} aralquil; m e n são independentemente 0 - 200; e as porções

às quais m e n são subscritas e se referem estão bloqueadas, espaçadas aleatoriamente ou ambas ao longo da cadeia entre os grupos OR₃ e R₆; os produtos produzidos por este processo; e as aplicações de uso final para formulações aquosas contendo estas composições.

[025] O processo desta invenção produz os fosfonatos de fórmula II por meio da reação de um polialquileno glicol alquenil éter da estrutura geral de fórmula III com um fosfito tendo a estrutura geral de fórmula IV na presença de um radical iniciador, de acordo com o seguinte esquema de reação:



em que R₁, R₂, R₄, R₅, R₆, m e n são conforme identificados na fórmula II acima e R₇, R₈, R₉ e R₁₀ são cada um, independentemente, H, C₁-C₂₀ alquil, C₃-C₂₀ cicloalquil ou C₆-C₂₀ aralquil.

[026] Prefere-se quando R₁ e R₂ são iguais ou diferentes e são H, alquil tendo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, cicloalquil tendo de 3 a cerca de 10 átomos de carbono ou átomos de carbono C₆-C₁₂ aralquil. São ilustrativos destes substituintes R₁ e R₂ preferidos os alquis, tais como metil, etil, propil, isopropil, n-butil, sec-butil, pentil e seus isômeros, hexil e seus isômeros,

heptil e seus isômeros e similares; e cicloalquis tais como ciclobutil, ciclopropil, ciclohexil, ciclopentil e similares.

[027] Os substituintes preferidos R_1 e R_2 podem ser substituídos por um ou mais grupos funcionais que sejam relativamente não reativos com os reagentes, produtos e aditivos empregados no processo sob condições de processo. São ilustrativos de tais grupos funcionais não reativos o fenil, cloro, bromo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, alquilalcoxi, (por exemplo, metil metoxi, metil etoxi e metil propoxi), ciano, carboxi, alcóxicarbonil, perfluoroalquil (por exemplo, trifluorometil) e similares.

[028] São ilustrativos de aralquis preferidos R_1 e R_2 : benzil, feniletil, naftilmetil, naftiletil e similares.

[029] Os substituintes R_3 preferidos são os alquis C_1 - C_{10} , mais preferivelmente as porções de metil e etil.

[030] O substituinte R_6 preferido é um alquil tendo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um cicloalquil tendo de 3 a cerca de 10 átomos de carbono ou um C_6 - C_{12} aralquil. São ilustrativos destes substituintes R_6 preferidos alquis, tais como metil, etil, propil, isopropil, n-butil, sec-butil, pentil e seus isômeros, hexil e seus isômeros, heptil e seus isômeros e similares; e cicloalquis tais como ciclobutil, ciclopropil, ciclohexil, ciclopentil e similares.

[031] São ilustrativos dos aralquis R_6 preferidos benzil, feniletil, naftilmetil, naftiletil e similares.

[032] O substituinte R_6 preferido pode ser substituído por um ou mais grupos funcionais que sejam relativamente não reativos com os reagentes, produtos e aditivos

empregados no processo sob condições de processo. São ilustrativos destes grupos funcionais não reativos o fenil, cloro, bromo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, alquilalcoxi, (por exemplo, metil metoxi, metil etoxi e metil propoxi), ciano, carboxi, alcóxicarbonil, perfluoroalquil (por exemplo, trifluorometil) e similares.

[033] São ilustrativos de aralquis preferidos R_6 o benzil, feniletil, naftilmetil, naftiletil e similares.

[034] De preferência, m e n são independentemente 0 a 100; mais preferivelmente, 0 a 50.

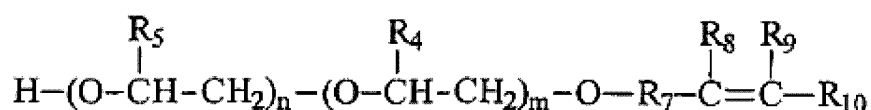
[035] De preferência, os substituintes R_7 , R_8 , R_9 e R_{10} são iguais ou diferentes e são H, alquil tendo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, cicloalquil tendo de 3 a cerca de 10 átomos de carbono ou aralquil tendo de $C_6 - C_{12}$ átomos de carbono. São ilustrativos destes substituintes preferidos: alquis, tais como metil, etil, propil, isopropil, n-butil, sec-butil, pentil e seus isômeros, hexil e seus isômeros, heptil e seus isômeros e similares; e cicloalquis tais como ciclobutil, ciclopropil, ciclohexil, ciclopentil e similares.

[036] São ilustrativos dos aralquis R_7 , R_8 , R_9 e R_{10} preferidos: benzil, feniletil, naftilmetil, naftiletil e similares.

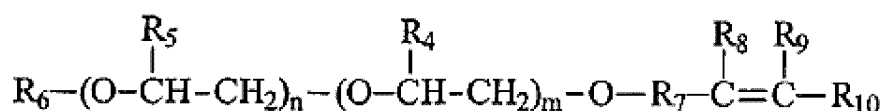
[037] Os substituintes R_7 , R_8 , R_9 e R_{10} preferidos podem ser substituídos por um ou mais grupos funcionais que são relativamente não reativos com os reagentes, produtos e aditivos empregados no processo sob condições de processo. São ilustrativos de tais grupos funcionais não reativos: fenil, cloro, bromo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, alquilalcoxi, (por exemplo, metil metoxi, metil etoxi e

metil propoxi), ciano, carboxi, alcóxicarbonil, perfluoroalquil (por exemplo, trifluorometil) e similares.

[038] Os reagentes iniciantes de polialquileno glicol alquênil éter (III) adequados para a preparação das composições e compostos desta invenção podem ser divididos em duas categorias: uma em que o polialquileno glicol tem uma extremidade finalizada com um grupo alquênil e a outra extremidade como um grupo hidroxila livre, conforme está ilustrado na fórmula geral (IIIa); e o segundo tipo em que o polialquileno glicol tem uma extremidade finalizada com um grupo alquil, cicloalquil ou aralquil, conforme está ilustrado na fórmula geral (IIIb).



Polialquileno glicol alquênil éter IIIa



Polialquileno glicol alquênil éter IIIb

em que os R's, m e n são identificados na fórmula III acima.

[039] Em ambos os casos, a estrutura de óxido de polialquileno pode consistir de homopolímeros de óxido de etileno, óxido de propileno ou óxido de butileno ou copolímeros destes monômeros incluindo agrupamento aleatório ou de bloco destas porções de óxido de etileno, óxido de propileno, ou óxido de butileno. Exemplos dos reagentes de polialquileno glicol alquênil éter incluem:

Polietileno glicol alil éter (MW 498);
Polietileno glicol alil éter (20 mols EO, 5 mols PO);
Polietileno glicol alil metil éter (MW 250);
Polietileno glicol alil metil éter (MW 350);
Polietileno glicol alil metil éter (MW 500);
Polietileno glicol alil metil éter (MW 1100);
Polietileno glicol alil metil éter (20 mols EO, 20 mols PO);
Polietileno glicol alil butil éter (25 mols EO, 8 mols PO);
Polietileno glicol vinil éter (MW 440); e
Polietileno glicol vinil metil éter (MW 456).

[040] Exemplos do Fosfito (IV) incluem ácido fosforoso, monoalquil ou monoaril fosfito de hidrogênio tal como fosfito de hidrogênio monometil, fosfito de hidrogênio monoetil, fosfito de hidrogênio monofenil e fosfito de hidrogênio dialquil tais como fosfito de hidrogênio dimetil, fosfito de hidrogênio dietil, fosfito de hidrogênio diisopropil, fosfito, fosfito de hidrogênio dibutil e fosfito de hidrogênio difenil e ésteres misturados tais como fosfito de hidrogênio metil etil. Os fosfitos de hidrogênio dialquil são preferidos devido a sua alta reatividade em comparação aos outros fosfitos. Os fosfitos de hidrogênio dialquil preferidos incluem fosfito de hidrogênio dimetil e fosfito de hidrogênio dietil.

[041] A reação é realizada, de preferência, na presença de um radical iniciador. Os iniciadores típicos são aqueles bem conhecidos na técnica tais como peróxido di-*t*butil, peróxido dibenzoil, 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) e persulfato de sódio.

[042] A reação pode ser realizada na presença de um solvente tal como água, um solvente orgânico típico ou puro.

[043] A temperatura empregada no processo desta invenção pode ser bastante variada dependendo de fatores conhecidos daqueles que são versados na técnica. A reação geralmente será realizada a uma temperatura mais alta do que 60°C. As temperaturas de reação de cerca de 60°C a cerca de 160°C são preferidas, mais preferivelmente de cerca de 80°C a cerca de 140°C.

[044] A reação pode ser realizada a pressão atmosférica ou acima da pressão atmosférica em um vaso selado. Por conveniência, e para fácil remoção de certos sub-produtos durante a reação, se assim desejado, a reação é realizada, de preferência, acima da pressão atmosférica.

[045] O processo desta invenção é conduzido por um período de tempo suficiente para produzir o composto desejado em rendimento adequado. Os tempos de reação são influenciados até um grau significativo pela escolha do radical iniciador; a temperatura da reação; a concentração e escolha de reagentes; e outros fatores conhecidos daqueles que são versados na técnica. Em geral, os tempos de reação podem variar de algumas horas a diversos dias ou mais.

[046] O processo desta invenção pode ser conduzido em lote, de maneira semi-contínua ou contínua. A reação pode ser conduzida em uma única zona de reação ou em uma pluralidade de zonas de reação, em série ou em paralelo; ou ela pode ser conduzida de maneira intermitente ou contínua em uma zona tubular alongada ou série de tais zonas. Os

materiais de construção empregados devem ser inertes aos reagentes durante a reação e o equipamento deve ser fabricado de tal modo que ele seja capaz de suportar as temperaturas e pressões de reação.

[047] Em uso, as composições de fosfonato desta invenção compreendem, de preferência, adicionalmente um líquido, especialmente um em que o fosfonato é pelo menos parcialmente solúvel e mais especialmente é água ou um líquido orgânico que é miscível com água, incluindo misturas dos mesmos. Exemplos de líquidos adequados incluem álcoois, tais como álcoois alifáticos C_1 - C_{10} ., glicóis tais como alquilenos glicóis C_2 - C_6 , álcool éteres tais como metoxi, etoxi, propoxi e butoxietanol e metoxi, etoxi e propoxipropanol; e glicol éteres tais como dietileno glicol e propileno glicol. Geralmente, o líquido é selecionado para atender aos requisitos do uso final a que a composição se destina; especialmente compatibilidade com qualquer meio com o qual ela deva ser diluída.

[048] Além de proporcionar revestimentos sobre grandes superfícies sólidas, as composições desta invenção podem ser usadas como agentes dispersantes ou como revestimentos sobre essencialmente qualquer sólido em partículas que alguém deseje estabilizar em um estado finamente dividido, de preferência em um meio líquido. Exemplos de sólidos adequados são pigmentos e cargas para tintas, e outros revestimentos de superfície; metais magnéticos ou ligas e óxidos magnéticos, para uso na produção de fitas, discos e dispositivos de memória magnéticos; partículas de poeira e sujeira; biocidas; agro-químicos e farmacêuticos. As composições secas ou na forma de dispersões em um meio

líquido, podem conter outros ingredientes tais como resinas, aglutinantes, agentes fluidizantes, agentes anti-sedimentação, plastificantes, umectantes, coalescentes, co-solventes, espessantes e conservantes. Estes ingredientes podem ser solúveis em, parcialmente solúveis em, insolúveis em ou dispersos no meio líquido.

[049] Se a partícula sólida for um pigmento, ele pode ser um pigmento orgânico mas, de preferência, é um pigmento inorgânico, um pigmento metálico ou um sal de metal de um corante orgânico.

[050] Exemplos de pigmentos orgânicos são aqueles da série azo, diazo, tioindigo, indantrona, antantrona, antraquinona e ftalocianina.

[051] Exemplos de pigmentos inorgânicos são dióxido de titânio, óxido de zinco, Azul da Prússia, sulfeto de cádmio, óxidos de ferro, mica e pigmentos de cromo. Deve-se entender que o termo pigmento inorgânico também inclui negro de fumo, especialmente as versões quimicamente modificadas ou revestidas de negro de fumo usadas nas indústrias de impressão e de tinta.

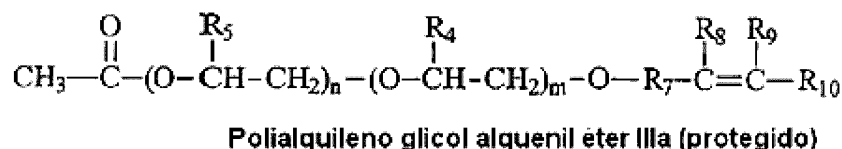
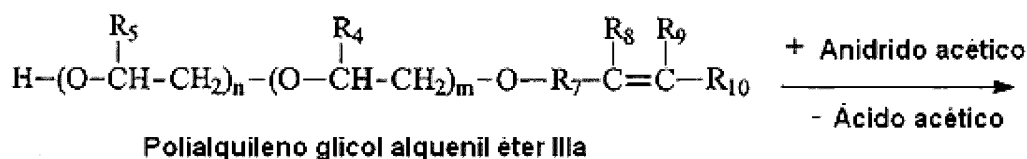
[052] Exemplos de pigmentos metálicos são floco de alumínio, pó de cobre e floco de cobre.

[053] Exemplos de sais de metal de corantes orgânicos são os pigmentos de sal de azo metal tais como CI Pigment Red 48, CI Pigment Yellow 61 e CI Pigment Yellow 191.

[054] Exemplos de cargas são carbonato de cálcio, alumina hidratada, talco, quartzo, sílica (precipitada, pirogênica e sintética), silicatos de metal, sulfato de bário e cálcio, porcelana, óxido de antimônio, ardósia pulverizada, wollastonita e fibra de vidro cortada.

[055] As composições desta invenção podem ser aplicadas a matéria sólida em partículas por meio de qualquer método conhecido na técnica. Deste modo, ela pode ser aplicada misturando-se a composição de fosfonato desta invenção e um sólido em partícula não acabado na presença de um meio líquido e moendo-se ou triturando-se a mistura até obter o tamanho final de partícula desejado. Caso se deseje o material revestido em partícula na forma seca, o meio líquido é, de preferência, volátil de tal modo que ele possa ser imediatamente removido da matéria sólida revestida em partícula por meios simples de separação, tal como evaporação.

[056] Quando o alquênol éter de partida na síntese desta invenção é tipo IIIa, isto é, a porção de polioxialquênol é terminada em hidroxila, pode ser necessário proteger a porção de hidroxila para impedir a reação de esterificação ou trans-esterificação indesejada entre o grupo hidroxila e o fosfito (IV). Os compostos protetores para o grupo hidroxila, que são subsequenteiramente facilmente removidos, são bem conhecidos na técnica. Um método que é eficaz é usar anidrido acético como o composto protetor conforme esboçado abaixo.



[057] Com o processo da presente invenção, é possível não apenas conseguir rendimentos significativamente mais altos do fosfonato polialcoxilatado na composição do produto final do que aqueles conseguidos por outras abordagens para sintetizar o produto, como também, casualmente, o presente processo é capaz de conseguir, em um esquema de reação simples, terminação hidroxila da cadeia de polioxialquilenoglicol com todas as vantagens pertinentes associadas à presença de tal grupo de extremidade, tal como alta solubilidade aquosa e a disponibilidade de um grupo reativo para modificação molecular adicional, se assim for desejado.

[058] A alta concentração do fosfonato polialcoxilatado com sua falta de obstrução estérica sobre a porção de fosfonato, realiza uma composição de produto final com propriedades adesivas extraordinariamente melhoradas a incontáveis substratos. Quando se tenta preparar os produtos da presente invenção por uma reação de Michaelis-Arbuzov de trialquil fosfito com polioxialquilenoglicol contendo haletos de alquil, por exemplo, os rendimentos não apenas são significativamente inferiores, por causa da formação de sub-produtos indesejados de fosfonato, como resulta uma

quantidade significativa de impurezas não identificáveis indesejáveis e extremamente difíceis de remover. Em adição, as temperaturas mais altas utilizadas, por necessidade, no processo da reação de Arbuzov, torna extremamente difícil, senão impossível, preparar os produtos terminados em hidroxila desta invenção porque o grupo hidroxila, naquelas temperaturas, reage ativamente, isto é, ataca qualquer ligação de fosfite disponível.

[059] Por "quantidade eficaz", pretende-se dizer uma quantidade suficiente para realizar um aumento notável na propriedade desejada.

[060] Agora, a invenção será descrita com referência a uma série de exemplos específicos que devem ser considerados apenas como ilustrativos dos métodos e composições desta invenção e não como restritivos de seu escopo.

Exemplo 1

[061] Para sintetizar uma composição desta invenção contendo um alto rendimento de mono polietileno glicol (EO) fosfonopropil éter, dois frascos de 500 mL com dois estreitamentos com fundo arredondado são equipados, cada um, com colunas de destilação Snyder e um cabeçote de destilação. No primeiro aparelho, 1,0 mol de polietileno glicol alil éter (MW 498) e então, 1,05 moles de anidrido acético, é adicionado ao frasco. A mistura é aquecida até 110°C e é mantida naquela temperatura por 3 horas. Durante este tempo, deixa-se que o sub-produto de ácido acético destile. Ao final da reação, o anidrido acético em excesso é removido sob vácuo.

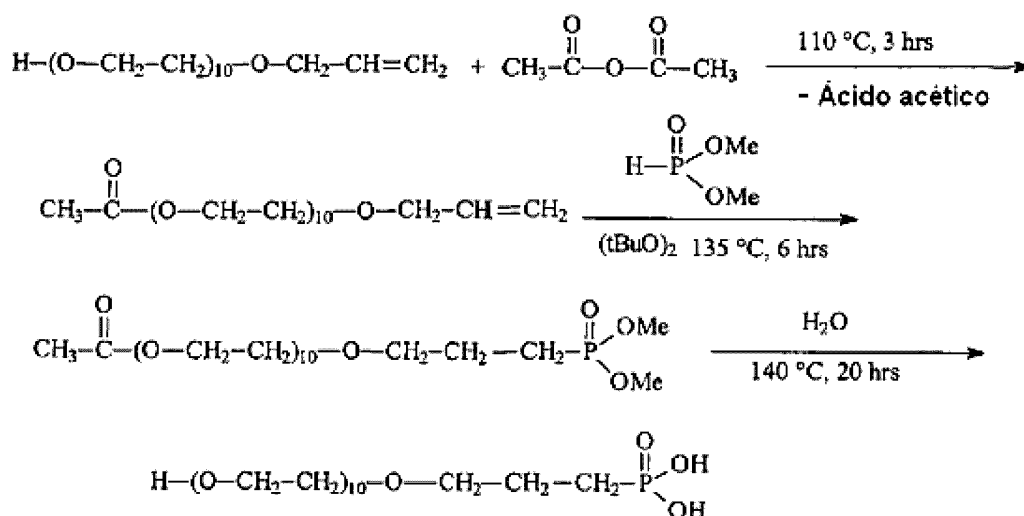
[062] O polietileno glicol alil éter acilatado resultante (1 mol) é misturado com 0,1 mol do radical iniciador di-tbutil peróxido e a mistura adicionada ao frasco do segundo aparelho que contém 1,1 mol de dimetil fosfito de hidrogênio. A mistura de reação é aquecida de cerca de 130°C até cerca de 135°C por 5,5 horas.

[063] Na conclusão da reação, a mistura de reação é envelhecida por uma hora adicional, momento em que o dimetil fosfito de hidrogênio em excesso é removido sob vácuo.

[064] A água é adicionada e permite-se que o fosfonato hidrolise de cerca de 135°C até cerca de 150°C por 20 horas. Durante este tempo, a razão de volume entre a mistura orgânica e a água é mantida a 1:1 e os sub-produtos de metano e ácido acético são continuamente removidos por meio de destilação.

[065] A composição de produto de reação resultante rende essencialmente polietileno glicol (10EO) fosfonopropil éter puro que é completamente solúvel em água.

[066] Um esquema das etapas da reação acima é conforme a seguir:



Exemplo II

[067] Uma série de placas de alumínio recentemente triturado é dividida em três lotes. O lote de número 1 é revestido com a composição de produto de polietileno glicol (10 EO) fosfonopropil éter do Exemplo I e deixa-se secar a temperatura ambiente por 24 horas. O lote de número dois é revestido com uma composição que compreende um fosfato de polietileno glicol (10EO) com terminação metil preparado de acordo com procedimentos similares àqueles estabelecidos nas patentes U.S. Nos 3.044.056 e 3.004.057. também se permite que este segundo lote revestido seque à temperatura ambiente por 24 horas. O lote número três não é tratado e é considerado o lote "Controle".

[068] Todos os três lotes são subsequenteemente submergidos em uma solução de hidróxido de sódio a 2%, que é aquecida até 95°C por cinco horas.

[069] As placas são removidas da solução básica e são enxaguadas com água fria. A superfície das placas de "Controle" não tratada e as placas que são revestidas com o polietileno glicol fosfato estão significativamente escurecidas, enquanto a coloração das superfícies que são

revestidas com a composição de produto de mono polietileno glicol (10EO) fosfonopropil éter do Exemplo I e a presente invenção, é essencialmente igual à coloração que existia nas placas antes da exposição ao hidróxido de sódio. Assim, este exemplo ilustra o desempenho de revestimento protetor superior que pode ser conseguido com os fosfonatos polialcoxilatados da presente invenção, em comparação com fosfatos polialcoxilatados similares do estado da técnica.

[070] A alta concentração do fosfonato de polioxialquileno nas composições de produto realizadas pelo processo desta invenção, junto com a melhora da propriedade de adesão que é conseguida pela ausência de qualquer obstrução estérica sobre a entidade fosfonato pela porção de mono polioxialquileno, aumentam significativamente, não apenas as características de revestimento ilustradas acima destes produtos, mas também a capacidade destas composições de produto aderirem eficazmente a e dispersarem matéria em partícula, especialmente partículas inorgânicas e/ou metálicas.

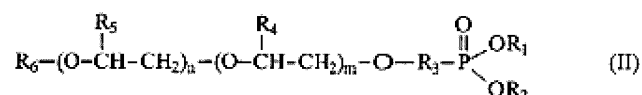
[071] Pode-se ver imediatamente que uma das vantagens principais das composições de produto produzidas pelo processo desta invenção é que, não apenas os fosfonatos de polioxialquileno terminados em hidroxila podem ser produzidos, como também existem uma formação mínima de subprodutos indesejáveis e de impurezas que não são capazes de ser removidas dos produtos de fosfonato de polioxialquileno desejados de maneira muito eficaz ou segura por métodos convencionais de purificação tais como destilação, lavagem ou evaporação de película esfregada. Na verdade, o método de síntese da presente invenção é tão eficiente que o

produto de fosfonato de polioxialquileno desejado pode ser obtido com uma pureza que excede 85%, sem qualquer purificação.

[072] Embora esta invenção tenha sido descrita com detalhes com referência particular a suas modalidades preferidas, será entendido que variações e modificações podem ser efetuadas dentro do espírito e escopo desta invenção, conforme descrito acima e conforme definido nas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de fosfonatos de fórmula:



em que R_1 e R_2 são independentemente H, C_1 - C_{20} alquil, C_3 - C_{20} cicloalquil ou C_6 - C_{20} aralquil, em que R_1 e R_2 são opcionalmente substituídos com fenil, cloro, bromo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, alquilalcoxi, ciano, carboxi, alcóxicarbonil, perfluoroalquil;

R_3 é C_1 - C_{20} alquil, C_4 - C_{20} cicloalquil ou C_8 - C_{20} aralquil substituído ou não substituído;

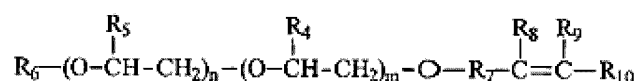
R_4 e R_5 são independentemente H ou C_1 - C_2 alquil;

R_6 é H;

m e n são independentemente 0 - 200 e as porções às quais m e n são subscritas e se referem estão bloqueadas, espaçadas aleatoriamente, ou ambas ao longo da cadeia entre os grupos OR_3 e R_6 ;

caracterizado por compreender as etapas de:

reagir um glicol alquenil éter de fórmula:



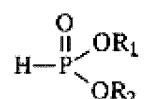
em que R_4 , R_5 , R_6 , m e n são conforme identificados na fórmula de fosfonato acima e R_8 , R_9 e R_{10} são, cada, independentemente H, C_1 - C_{20} alquil, C_3 - C_{20} cicloalquil ou C_6 - C_{20} aralquil e R_7 é C_1 - C_{20} alquil, C_3 - C_{20} cicloalquil ou C_6 - C_{20} aralquil; e

em que R_7 , R_8 , R_9 e R_{10} são opcionalmente substituídos com fenil, cloro, bromo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, alquilalcoxi, ciano, carboxi, alcóxicarbonil,

perfluoroalquil;

com um composto protetor que pode efetivamente proteger a porção de hidroxila do glicol alquenil éter para formar um glicol alquenil éter protegido;

subsequentemente reagir o glicol alquenil éter protegido com um fosfito da fórmula:



em que R₁ e R₂ são conforme identificados na fórmula de fosfonato acima;

na presença de um radical iniciador; e

hidrolisar o produto da reação de éter protegido e fosfito com água para formar uma composição contendo o fosfonato terminado por hidroxila.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que

R₁ e R₂ são independentemente H ou C₁ - C₄ alquil;

R₃ é etil ou propil;

R₄ é H ou metil;

m é 1 - 50;

n é 0;

R₆ é H;

R₇ é metil; e

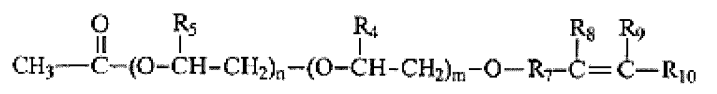
R₈, R₉ e R₁₀ são H.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato do radical iniciador ser selecionado a partir do grupo que consiste em di-tbutil peróxido, dibenzoil peróxido, 2,2'-azobisisobutironitrila e persulfato de sódio.

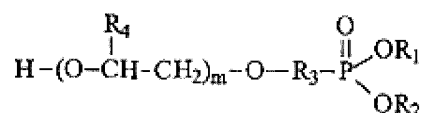
4. Processo, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado por compreender a etapa adicional de isolar o fosfonato.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato do composto protetor ser anidrido acético e o glicol alquênil éter protegido ser um glicol alquênil éter acilatado da fórmula:



6. Fosfonatos terminados em hidróxi **caracterizados** por terem a fórmula:



em que R_1 e R_2 são independentemente H ou $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquil;

R_3 é etil ou propil;

R_4 é H ou metil; e

m é 1 - 50.

7. Método para a produção de um revestimento protetor sobre um substrato sólido **caracterizado** por compreender:

contatar a superfície do substrato com uma quantidade eficaz do fosfonato como definido na reivindicação 6.

8. Método para melhorar as propriedades de lubricidade de um lubrificante **caracterizado** por compreender:

misturar com o lubrificante uma quantidade eficaz do fosfonato como definido na reivindicação 6.

9. Método para melhorar as propriedades de dispersão de sólidos em partículas **caracterizado** por compreender:

contatar a superfície dos sólidos em partículas com

uma quantidade eficaz do ponto de vista de dispersão do fosfonato como definido na reivindicação 6.

**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE FOSFONATOS, FOSFONATOS
TERMINADOS EM HIDRÓXI, MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM
REVESTIMENTO PROTETOR, MÉTODO PARA MELHORAR AS PROPRIEDADES
DE LUBRICIDADE DE UM LUBRIFICANTE E MÉTODO PARA MELHORAR AS
PROPRIEDADES DE DISPERSÃO DE SÓLIDOS EM PARTÍCULAS**

Trata-se de um processo para a preparação de fosfonatos de polioxialquilenos com alto rendimento e pureza sem procedimentos extensivos de isolamento. O processo também permite que fosfonatos de polioxialquilenos terminados em hidróxi sejam produzidos com sua alta solubilidade em água e a disponibilidade do grupo reativo tendo a funcionalidade final facilmente modificada molecularmente. Os produtos produzidos por estes processos têm melhores características de dispersão, revestimento, adesão e plasticidade como resultado da falta de qualquer retardamento estérico destes fosfonatos de polioxialquilenos.