

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2008.09.15</b>	(73) Titular(es): <b>LENZING AKTIENGESELLSCHAFT WERKSTRASSE 1 4860 LENZING</b>	<b>AT</b>
(30) Prioridade(s): <b>2007.09.18 AT 14572007</b>		
(43) Data de publicação do pedido: <b>2010.06.02</b>	(72) Inventor(es): <b>HEINRICH FIRGO HEIDRUN FUCHS</b>	<b>AT AT</b>
(45) Data e BPI da concessão: <b>2011.08.03 190/2011</b>	(74) Mandatário: <b>ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA</b>	<b>PT</b>

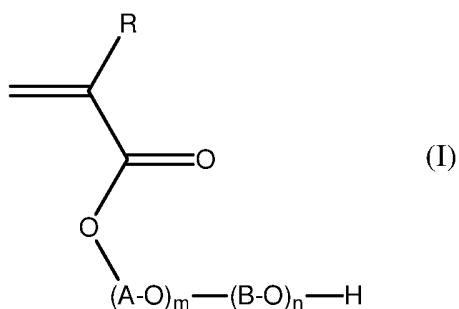
(54) Epígrafe: **FIBRAS DE LIOCEL**

(57) Resumo:

A INVENÇÃO REFERE UMA FIBRA DE LIOCEL CONTENDO UM MATERIAL SELECIONADO ENTRE PÓ DE PÉROLA, MADREPÉROLA MOÍDA OU MISTURAS DESTES. PARA A PRODUÇÃO DAS FIBRAS DA INVENÇÃO, UTILIZA-SE UM MÉTODO INCLUINDO OS SEGUINTESS PASSOS ; PRODUÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE FIAÇÃO DE CELULOSE NUM AMINOÓXIDO TERCIÁRIO AQUOSO, DE PREFERÊNCIA N-METILMORFOLINO-N-ÓXIDO (NMMO) ; FIAÇÃO DA SOLUÇÃO DE FIAÇÃO COM OBTENÇÃO DE FIBRAS, CARACTERIZADO POR SER MISTURADO UM MATERIAL SELECIONADO ENTRE PÓ DE PÉROLA, MADREPÉROLA MOÍDA OU MISTURAS DESTES, NUMA SOLUÇÃO DE FIAÇÃO E/OU NUM PERCURSOR DESTA.

RESUMO**"ÉTERES POLICARBOXÍLICOS COMO AGENTES DISPERSANTES PARA  
FORMULAÇÕES DE PIGMENTOS INORGÂNICOS"**

O objecto da invenção é a utilização de macro-monómeros produzidos recorrendo a catalisadores DMC para produção de éteres policarboxílicos obtidos por polimerização dos monómeros (A), (B) e (C), em que (A) é um monómero com a fórmula (I), em que A é um alquilenos C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, B é um alquilenos C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> diferente de A, R é um hidrogénio ou um grupo metilo, m é um número entre 1 e 500, n é um número entre 1 e 500, (B) é um monómero insaturado com grupos etileno que possui, pelo menos, um grupo funcional carboxilato, (C) é um outro monómero insaturado com grupos etileno diferente de (A) e (B).



**DESCRIÇÃO****"ÉTERES POLICARBOXÍLICOS COMO AGENTES DISPERSANTES PARA  
FORMULAÇÕES DE PIGMENTOS INORGÂNICOS"**

O objecto da presente invenção são éteres policarboxílicos, assim como a sua produção e utilização como agente dispersante em suspensões de pigmentos inorgânicos, plastificantes e agentes fluidificantes, em sistemas de cimentos hidráulicos, betão, argamassas, suspensões de gesso e formulações de ligantes de anidrita de gesso, em massas cerâmicas de argilas, caulinos, feldspatos e quartzo e em formulações de pigmentos inorgânicos, brancos e de cor, na indústria das tintas e vernizes e na indústria das peles e como inibidor de formação de calcário, agente dispersante e agente sequestrante na indústria dos detergentes e produtos de limpeza e no tratamento de água.

Usualmente, as suspensões de sólidos contêm agentes dispersantes e fluidificantes para fluidificar e dispersar os sólidos inorgânicos. Na indústria da construção civil, tais sólidos podem ser o cimento, gesso, hemihidrato de gesso, cinzas volantes, caulino, na indústria das tintas e vernizes podem ser o óxido de titânio, carbonato de cálcio, talco, sulfato de bário, sulfito de zinco, vanadato de bismuto, pigmentos de óxido de ferro, dióxido de crómio, pigmentos de espinelas de

cobalto e outros pigmentos de cor inorgânicos. Também são adicionados agentes dispersantes conjuntamente com carbonato de sódio e/ou silicato de sódio às massas cerâmicas de argilas, caulinos, feldspatos e/ou quartzo, de modo a possibilitar o processamento e a compactação de tijolos crus nas formas de gesso.

Usualmente, para dispersar caulino, dióxido de titânio e carbonato de cálcio são utilizados polímeros, de baixo peso molecular, de ácido acrílico ou copolímeros de ácido acrílico e ácido maleico e dos seus sais de sódio, potássio ou amônio.

Usualmente, na indústria da construção civil são utilizados fluidificantes para fluidificar os betões utilizados no acabamento de pavimentos, perpianhos de betão, betão de mistura rápida e para betão leve.

O lignosulfonato de sódio é um fluidificante usual para os cimentos em formulações de ligantes hidráulicos para a construção civil e para hemihidratos de gesso em rebocos, argamassas de rebocar, placas de gesso e para betonilhas de anidrita.

A DE-A-1238831 descreve um agente dispersante para cimento que é produzido por condensação de derivados de ácidos naftalenossulfônicos e formaldeído.

A DE-A-1671017 descreve a utilização de resinas

de melamina contendo grupos sulfônicos como fluidificantes para betão.

A DE-A-2948698 descreve argamassas hidráulicas para betonilhas que contêm fluidificantes à base de produtos de condensação de melamina e formaldeído e/ou condensados sulfonados de formaldeído e naftaleno e/ou lignosulfonato e que contêm como ligante uma mistura moída de cimento Portland, marga de calcário contendo argila, argila e clínquer de baixa temperatura.

A DE-A-3530258 descreve a utilização de condensados de formaldeído e naftalenossulfonato de sódio solúveis em água como aditivos para materiais de construção e ligantes inorgânicos. Estes aditivos são descritos para melhorar a plasticidade do ligante, como, por exemplo, cimento, anidrita ou gesso, assim como os materiais de construção produzidos com a partir destes.

Além dos agentes dispersantes aniônicos puros, que contêm essencialmente grupos carboxilatos e sulfonatos, são descritos polímeros em escova fracamente aniônicos que usualmente possuem carga aniônica na cadeia principal e que possuem cadeias laterais de polialquilenoglicol não-iônicas.

A WO-01/96007 descreve estes agentes dispersantes e adjuvantes de moagem fracamente aniônicos para suspensões aquosas de minerais que são produzidos, por polimerização

radicalar, a partir de monómeros contendo grupos vinilo e que possuem, como componente principal, grupos poli-(óxido de alquilenos).

A DE-A-19513126 e a DE-A-19834173 descrevem copolímeros à base de derivados de ácidos dicarboxílicos insaturados e éteres alcenílicos de oxialquilenoglicóis e a sua utilização como aditivo em ligantes hidráulicos, em especial em cimento.

A DE-A-10017667 descreve a utilização de copolímeros semelhantes com poliéteres com grupos funcionais vinilo para produção de formulações aquosas de pigmentos. Estes copolímeros são produzidos por polimerização radicalar de, entre outros, éteres vinílicos de polialquilenoglicol e anidrido maleico e outros monómeros e são adequados para dispersar pigmentos, orgânicos ou inorgânicos, cargas e para produção de concentrados de pigmentos, pastas de pigmentos e formulações de pigmentos.

O objectivo da adição de agentes fluidificantes na indústria da construção civil é aumentar a plasticidade dos betões, ou, mantendo as mesmas condições de trabalho, reduzir a quantidade de água necessária para misturar a pasta de cimento, as cinzas volantes e os aditivos.

A WO-99/010407 apresenta um método para produção de copolímeros de ácido (met)acrílico alcoxilado e ácidos carboxílicos insaturados com grupos etileno.

A EP-A-1 197 536 apresenta copolímeros de enxerto que podem ser utilizados como agentes dispersantes de pigmentos. Estes copolímeros são constituídos por uma cadeia principal hidrófoba à qual se liga o ácido (met)acrílico alcoxilado.

A EP-A-0 311 157 apresenta copolímeros obtidos a partir de ácido (met)acrílico alcoxilado, ácido (met)acrílico e derivados de estireno que podem ser utilizados como agentes dispersantes.

Verificou-se que os agentes fluidificantes à base de lignosulfonatos, sulfonato de melamina e sulfonatos de polinaftalina são inferiores do ponto de vista da eficácia comparativamente com os copolímeros contendo éteres polialquilenoglicólicos fracamente aniônicos. Na indústria de construção civil, estes copolímeros também são designados como éteres policarboxílicos (PCE). O folheto informativo "*Modern Superplasticisers in Concrete Technology*, Janeiro 2007" da *Vereins Deutsche Bauchemie e. V.* (Associação Alemã de Químicos para a Construção Civil), Frankfurt am Main, descreve a utilização e as vantagens destes éteres policarboxílicos.

Os éteres policarboxílicos dispersam as partículas de pigmentos inorgânicos não somente através de cargas electrostáticas devido aos grupos aniônicos presentes na cadeia principal (grupos carboxilato, grupos sulfonato),

mas também estabilizam as partículas dispersas através de efeitos estereoquímicos das cadeias laterais dos éteres polialquilenoglicólicos, que por absorção de moléculas de água formam uma camada de protecção estabilizadora em torno da partícula de pigmento.

Deste modo, comparativamente com os fluidificantes clássicos, é possível reduzir a quantidade de água necessária para obter uma determinada consistência ou a plasticidade da mistura húmida dos compostos de construção é reduzida de tal modo que para baixas razões água-cimento pode ser produzido betão auto-compactável. A utilização de éteres policarboxílicos também possibilita a produção de betão de mistura rápida que é possível bombear por longos períodos de tempo ou a produção de betões altamente resistentes por ajuste de uma baixa razão água-cimento.

Deste modo, não é de estranhar que a indústria esteja à procura de polímeros que sejam adequados para utilização como agentes fluidificantes de betão e como agentes dispersantes para pigmentos inorgânicos.

A WO-02/066528 descreve um tal agente dispersante que é adequado como aditivo redutor de água em betões. Para a produção de agentes dispersantes são utilizados, em especial, macromónómeros produzidos por alcoxilação de acrilatos de hidroxialquilos e metacrilatos de hidroxialquilos em presença de catalisadores DMC (cianetos de metal duplo).

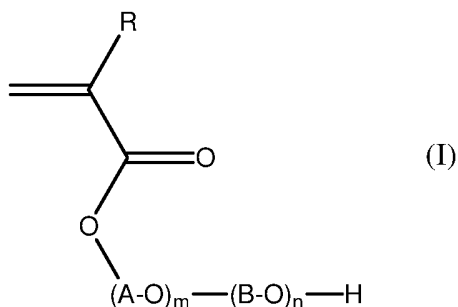


A US 5777177 e a US 5854386 descrevem a utilização de catalisadores DMC para a alcoxilação de moléculas iniciadoras.

Consequentemente, o objectivo da presente invenção é descobrir melhores polímeros que sejam adequados para utilização como agentes fluidificantes de betão e como agentes dispersantes para pigmentos inorgânicos.

O objecto a invenção é a utilização de macromónmeros produzidos com catalisadores DMC para a produção de éteres policarboxílicos, obtidos por polimerização de monómeros (A), (B) e (C), em que

(A) é um monómero com a fórmula (I)



em que

A é um alquilenos C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>,

B é um alquilenos C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> diferente de A,

R é um hidrogénio ou um grupo metilo,

m é um número entre 1 e 500,

n é um número entre 1 e 500,

(B) é um monómero insaturado com grupos etileno que contém, pelo menos, um grupo funcional carboxilato,

(C) é outro monómero insaturado com grupos etileno, solúvel em água, diferente de (A) e (B).

A quantidade, em peso, dos monómeros situa-se, de preferência, entre 35% e 99% para o macromonómero (A), entre 0,5% e 45% para o monómero (B) e entre 0,5% e 20% para o monómero (C).

As unidades de óxido de alquileno  $(A-O)_m$  e  $(B-O)_n$  podem encontrar-se distribuídas aleatoriamente ou, numa forma de realização preferida, estarem dispostas em blocos. Numa forma de realização preferida,  $(A-O)_m$  representa unidades de óxido de propileno e  $(B-O)_n$  representa unidades de óxido de etileno, ou  $(A-O)_m$  representa unidades de óxido de etileno e  $(B-O)_n$  representa unidades de óxido de propileno, em que a fracção molar de unidades de óxido de etileno situa-se, de preferência, entre 50% e 99%, em especial, entre 60% e 99%, sendo especialmente preferida uma fracção entre 70% e 99%, em relação à soma (100%) das unidades de óxido de etileno e óxido de propileno.

$m$  é, de preferência, um número entre 1 e 150, em especial, entre 2 e 10.  $n$  é, de preferência, um número entre 3 e 300, em especial, entre 5 e 150. A soma de unidades de óxido de alquileno  $n + m$  situa-se, de preferência, entre 2 e 500, em especial, entre 10 e 150.

A produção de macromonómeros (A) de acordo com a invenção ocorre por reacção de ácidos com insaturações conjugadas ou derivados reactivos, como ésteres hidroxialquílicos com insaturações conjugadas, com óxidos de alquilenos, em presença dos referidos catalisadores DMC (catalisadores de cianeto de metal duplo). Estes catalisadores possuem, por exemplo, a fórmula empírica  $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xZnCl_2 \cdot yH_2O \cdot z$  glima, em que x situa-se entre 0,2 e 3, y situa-se entre 1 e 10 e z situa-se entre 0,5 e 10, como, por exemplo, apresentado na EP-B-0 555 053. Catalisadores DMC adequados também são conhecidos da literatura com outros ligandos complexantes. A sua produção e composição está descrita, entre outras, na EP-A-1 244 519, na EP-A-0 761 708, na EP-A-0 654 302 e na EP-A-1 276 563. São especialmente adequados os catalisadores DMC descritos no exemplo 2 da EP-A-1 276 563.

Os monómeros (B) são, em especial, monómeros insaturados com grupos monoetileno. Exemplos destes são os ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos, insaturados com grupos monoetileno, com 3 a 8 átomos de carbono, como o ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido maleico e ácido fumárico.

Os monómeros (C) são ácidos sulfónicos e ácidos fosfónicos insaturados com grupos monoetileno e os seus sais, em especial, os seus sais de metais alcalinos, como o ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalil-

sulfônico, ácido estearilsulfônico, ácido 2-acriloxietanossulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido vinilfosfônico, ácido alilfosfônico, ácido 2-acriloxietanofosfônico e ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfônico. Além disso, os monômeros (C) também podem ser monoalil-polialquilenoglicóis. O monômero (C) é solúvel em água.

O copolímero da invenção pode possuir os grupos terminais usuais, que se formam por iniciação da reação de polimerização radicalar ou por reações de transferência de cadeias ou por reações de quebra de cadeias, por exemplo um protão, um grupo proveniente de um iniciador radicalar ou um grupo contendo enxofre proveniente do reagente de transferência de cadeia.

Os éteres policarboxílicos da invenção possuem, de preferência, um peso molecular entre  $10^3$  g/mol e  $10^9$  g/mol.

Uma propriedade particular que caracteriza os éteres policarboxílicos da invenção é que a cadeia lateral do polialquilenoglicol do polímero não se trata de um polietilenoglicol ou polipropilenoglicol puro. Em vez disso, os polialquilenoglicóis são polialquilenoglicóis formados com unidades de óxido de propileno e óxido de etileno de forma aleatória ou em bloco.

A produção dos éteres policarboxílicos da

invenção pode ser efectuada através de polimerização radicalar. A reacção de polimerização pode ser efectuada em contínuo, em descontínuo ou de forma semi-contínua.

O éter policarboxílico da invenção é um polímero de cadeia principal, não é um polímero de enxerto.

A produção dos éteres policarboxílicos da invenção só é possível pela utilização de ésteres monometacrílicos de polialquilenoglicol como monómero (A), que são produzidos por catálise com DMC. Os monómeros (A) produzidos por outros métodos possuem um elevado teor em ésteres dimetacrílicos do polialquilenoglicol. Na polimerização, estes dimetacrilatos conduzem a estruturas poliméricas reticuladas que, devido à sua elevada viscosidade, não podem ser utilizadas nas áreas seguidamente descritas.

Os exemplos 6 e 7 mostram que a utilização de monómeros (A), que não foram produzidos por catálise com DMC conduzem a éteres policarboxílicos que não podem ser utilizados.

A reacção de polimerização é conduzida, de preferência, como uma polimerização por precipitação, polimerização em emulsão, polimerização em solução, polimerização em massa (*bulk*) ou polimerização em gel. A polimerização em solução é especialmente vantajosa para obter as características dos copolímeros da invenção.

Como solventes para a reacção de polimerização podem ser utilizados todos os solventes orgânicos ou inorgânicos que sejam consideravelmente inertes relativamente à reacção de polimerização radicalar, por exemplo, acetato de etilo, acetato de *n*-butilo ou acetato de 1-metoxi-2-propilo, assim como álcoois, como, por exemplo, etanol, *i*-propanol, *n*-butanol, 2-etil-hexanol ou 1-metoxi-2-propanol, igualmente dióis, como etilenoglicol e propilenoglicol. Também podem ser utilizadas cetonas, como acetona, butanona, pentanona, hexanona e metiletilcetona, ésteres alquílicos do ácido acético, do ácido propiónico e do ácido butírico, como, por exemplo, acetato de etilo, acetato de butilo e acetato de amilo, éteres, como o tetrahydrofurano, éter dietílico e éter monoalquílico de etilenoglicol, éter monoalquílico de polietilenoglicol, éter dialquílico de etilenoglicol, éter dialquílico de polietilenoglicol. Também podem ser utilizados solventes aromáticos, como, por exemplo, tolueno, xileno ou alquilbenzenos de elevado ponto de ebulição. É igualmente possível a utilização de misturas de solventes, sendo a escolha do solvente ou dos solventes ajustada consoante os objectivos dos copolímeros da invenção. É utilizada, de preferência, a água, álcoois de baixo peso molecular, de preferência metanol, etanol, propanóis, *iso*-butanol, *sec*-butanol, *ter*-butanol, 2-etil-hexanol, butilglicol e butildiglicol, sendo especialmente preferido o *iso*-propanol, *ter*-butanol, 2-etil-hexanol, butilglicol e butildiglicol, hidrocarbonetos com 5 a 30 átomos de carbono e misturas e emulsões dos compostos anteriormente referidos.

A reacção de polimerização é efectuada, de preferência, a temperaturas entre 0°C e 180°C, em especial entre 10°C e 100°C, sendo efectuada tanto à pressão atmosférica, assim como a pressão reduzida ou a pressão elevada. Eventualmente, a polimerização também pode ser efectuada sob atmosfera de gás inerte, de preferência sob atmosfera de azoto.

Para iniciar a reacção de polimerização pode ser utilizada radiação electromagnética de elevada energia, energia mecânica ou os usuais iniciadores de polimerização químicos, como peróxidos orgânicos, por exemplo, peróxido de benzoílo, hidroperóxido de *ter*-butilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de cumoílo, peróxido de dilau-roílo (DLP) ou iniciadores azo, como, por exemplo, azo-diisobutilnitrilo (AIBN), hidrocloreto de azobisamidopro-pilo (ABAH) e 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN). São igualmente adequados peróxidos inorgânicos, como, por exemplo,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ , eventualmente em combi-nação com agentes redutores (por exemplo, hidrogenossulfito de sódio, ácido ascórbico, sulfato de ferro(II)) ou sis-temas redox contendo um ácido sulfónico, alifático ou aromático, como agente redutor (por exemplo, ácido benze-nossulfónico, ácido toluenossulfónico).

Como compostos reguladores do peso molecular podem ser utilizados os compostos usuais. O reguladores conhecidos adequados são, por exemplo, álcoois, como o

metanol, etanol, propanol, isopropanol, *n*-butanol, *sec*-butanol e álcool amílico, aldeídos, cetonas, alquiltióis, como, por exemplo, dodeciltiol e *ter*-dodeciltiol, ácido tioglicólico, isooctiltioglicolato, 2-mercaptoetanol, ácido 2-mercaptopropiônico, ácido 3-mercaptopropiônico e alguns compostos halogenados, como, por exemplo, tetracloreto de carbono, clorofórmio e cloreto de metileno.

Os éteres policarboxílicos da invenção encontram-se, de preferência, na forma de soluções aquosas a 5%-50%, em especial a 20%-45%, como agentes dispersantes, agentes fluidificantes, agentes sequestrantes ou plastificantes para os fins pretendidos.

Uma outra forma de apresentação dos éteres policarboxílicos da invenção é em pó ou em granulado, produzidos por secagem das soluções de éteres policarboxílicos obtidas após a polimerização.

Os éteres policarboxílicos da invenção são adequados como agentes dispersantes e agentes fluidificantes de minerais, pigmentos inorgânicos, como agentes dispersantes em formulações de pigmentos, pastas para matizar, em tintas de pintura, tintas de impressão, agentes dispersantes em dispersões de pigmentos, por exemplo, dióxido de titânio, carbonato de cálcio, caulino, talco, dispersões na indústria cerâmica, para inibir depósitos de calcário, como aditivos em detergentes, como agentes sequestrantes na indústria têxtil, do papel ou das peles e como inibidores



de formação de calcário na indústria do tratamento de água e do tratamento de águas residuais.

Os éteres policarboxílicos da invenção são adequados como plastificantes e fluidificantes em sistemas de cimentos hidráulicos, como, por exemplo, cimento Portland, marga calcária, betão, argamassas de bentonilha, suspensões de gesso e formulações de ligantes de anidrita de gesso, em massas cerâmicas de argila, caulinos, feldspatos e quartzos, estearato de cálcio e sais de ácidos gordos de catiões divalentes ou superiores, pouco solúveis em água.

Além disso, os éteres policarboxílicos da invenção são adequados como agentes dispersantes e antifloculantes em pigmentos inorgânicos, como, por exemplo, dióxido de titânio, sulfito de zinco, óxido de zinco, óxido de ferro, magnetite, óxido de manganês e ferro, óxido de crómio, azul ultramarino, óxido de níquel-antimónio-titânio ou óxido de crómio-antimónio-titânio, rutilo de manganês e titânio, óxido de cobalto, óxidos mistos de cobalto e alumínio, pigmentos de fase mista de rutilo, sulfitos de terras raras, espinelas de cobalto com níquel e zinco, espinelas à base de ferro e crómio com cobre e zinco, assim como manganês, vanadato de bismuto, assim como pigmentos diluídos. Em especial, são utilizados os pigmentos designados no *Colour Index Pigment* por pigmento amarelo 184, pigmento amarelo 53, pigmento amarelo 42, pigmento amarelo acastanhado 24, pigmento vermelho 101,

pigmento azul 28, pigmento azul 36, pigmento verde 50, pigmento verde 17, pigmento preto 11, pigmento preto 33, assim como o pigmento branco 6. De preferência, também são frequentemente utilizadas misturas de pigmentos inorgânicos. Frequentemente, também são utilizadas misturas de pigmentos orgânicos com pigmentos inorgânicos. As dispersões de pigmentos produzidas com auxílio dos éteres policarboxílicos da invenção podem ser utilizadas como pastas para matizar, pastas de pigmentos, dispersões de pigmentos ou formulações de pigmentos na indústria das tintas e vernizes, na indústria da cerâmica e, entre outras, na indústria dos têxteis e das peles.

Os éteres policarboxílicos da invenção têm uma utilização especial como agentes dispersantes em pigmentos transparentes de óxido de ferro, com os quais se conseguem produzir vernizes transparentes aquosos, ou com solventes, para revestimento de madeiras.

Os éteres policarboxílicos da invenção são utilizados, de preferência, em quantidades entre 0,01% (m/m) e 15% (m/m), de preferência, entre 0,1% (m/m) e 5% (m/m) em relação ao peso do pigmento inorgânico, para o qual também se entra em consideração com os ligantes hidráulicos, hidratos de gesso (indústria da construção civil) e os minerais e pigmentos inorgânicos anteriormente referidos. Para dispersar pigmentos inorgânicos em tintas e vernizes, concentrados de pigmentos, pastas e formulações de pigmentos são utilizadas, em especial, quantidades entre

0,1% (m/m) e 10% (m/m), de preferência entre 0,3% (m/m) e 5% (m/m), em relação aos pigmentos inorgânicos.

Uma forma de realização preferida dos éteres policarboxílicos da invenção é a utilização como agentes dispersantes em tintas de dispersão aquosas. As tintas de dispersão aquosas contêm diversos pigmentos brancos, em especial, dióxido de titânio, sulfato de bário, sulfito de zinco, pigmentos de cor, como acima referido, em especial pigmentos de óxido de ferro, dióxido de crômio e pigmentos de espinelas de cobalto, cargas como carbonato de cálcio, natural ou precipitado, talco, caulino, pó de quartzo e outros pigmentos minerais. Como ligantes para os pigmentos brancos e cargas podem ser utilizados polímeros emulsificados. Usualmente, estes polímeros de emulsão são constituídos por polímeros ou copolímeros de estireno, éster acrílico, éster metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, diéster maleico, acetato de vinilo, isodecanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, isononanoato de vinilo, cloreto de vinilo, butadieno e outros monómeros insaturados com grupos etileno. Outros ligantes são dispersões aquosas de resinas alquídicas, dispersões de poliuretano, silicatos de potássio para corantes de silicatos, dispersões de resinas de silicone e outras dispersões poliméricas aquosas.

Usualmente, os policarboxilatos da invenção são adicionados à tinta aquosa em quantidades entre 0,05% (m/m) e 5% (m/m) em relação aos pigmentos inorgânicos e cargas e,

numa forma de realização preferida, a quantidade adicionada situa-se entre 0,1% (m/m) e 1% (m/m) em relação aos pigmentos inorgânicos e cargas.

Nas águas industriais, águas residuais, na indústria têxtil, na indústria das peles, na indústria do papel, assim como em produtos de limpeza domésticos e comerciais são utilizados aditivos para inibir a formação de calcário. Os éteres policarboxílicos da invenção são adequados como agentes dispersantes e agentes sequestrantes de carbonatos de alcalino-terrosos e de sulfatos alcalino-terrosos pouco solúveis em água. Na indústria do tratamento de água e de águas residuais, as quantidades a utilizar adequadas situam-se entre 0,001% (m/m) e 0,1% (m/m) de éter policarboxílico e na indústria têxtil, das peles, do papel ou no sector de higiene situam-se entre 0,01% (m/m) e 2% (m/m) de éter policarboxílico em relação à solução utilizada.

Os éteres policarboxílicos da invenção são especialmente adequados para utilização em pré-tratamento, branqueamento, desengomagem, decoção e mercerização de têxteis, em especial de tecidos de algodão, linho, lã e fibras sintéticas e misturas destes tecidos, assim como para tingimento de têxteis e acabamento. Os éteres policarboxílicos da invenção são especialmente adequados, no pré-tratamento e branqueamento, para inibição de depósitos sobre o tecido e sobre os elementos de equipamentos.

Os éteres policarboxílicos da invenção são igualmente adequados para produção de formulações de produtos de limpeza líquidos que contêm agentes tensioactivos aniónicos, não-iónicos, anfotéricos e catiónicos, em que o éter policarboxílico da invenção tem como finalidade a inibição da formação de calcário nas soluções utilizadas. Como exemplos de utilização dos éteres policarboxílicos da invenção podem mencionar-se produtos de limpeza de automóveis, produtos de limpeza industriais, produtos de limpeza para da indústria leiteira, produtos de limpeza da indústria das carnes, produtos domésticos de limpeza do chão, detergentes para a loiça, detergentes domésticos para têxteis, líquidos ou em pó, produtos sanitários, produtos de limpeza de casas de banho e outros produtos de limpeza domésticos, comerciais ou industriais.

Usualmente, como inibidores de formação de calcário são utilizados polímeros do ácido acrílico, copolímeros do ácido maleico e ácido acrílico ou compostos quelantes, como o ácido aminotriacético, tetraacetato de etilenodiamina, ácido aminotrismetilenofosfónico, ácido dietilenotriaminopentametenofosfónico, ácido 1-hidroxi-etano-1,1-difosfónico e os seus sais de sódio e potássio, que devido ao seu carácter iónico são pouco solúveis em substâncias tensioactivas. Em contrapartida, os policarboxilatos da invenção caracterizam-se por uma boa compatibilidade com agentes tensioactivos aniónicos, não iónicos, anfotéricos e catiónicos e, deste modo, são adequados para produção de formulações de produtos de limpeza líquidos.

Uma outra utilização dos éteres policarboxílicos da invenção como agentes dispersantes em produtos abrasivos, por exemplo, em carboneto de silício, é no polimento mecanico-químico (*Chemical Mechanical Planazition*) de *wafers* (bolachas) de silício.

Outra aplicação dos éteres policarboxílicos da invenção como agentes dispersantes e inibidores de formação de calcário é em formulações de produtos fitossanitários, lubrificantes a frio em tratamento de metais, em tratamento de águas residuais, na exploração de petróleo, na destilação fraccionada de petróleo e no processamento de minérios.

Eventualmente, os éteres policarboxílicos da invenção são misturados com outras substâncias tensioactivas. O objectivo desta mistura é melhorar as propriedades das formulações utilizadas. Os agentes tensioactivos adequados podem ser, por exemplo, adjuvantes introdutores de ar e agentes molhantes na construção civil e outros aditivos molhantes e dispersantes na indústria das tintas e vernizes ou em formulações, pastas ou dispersões de pigmentos.

Assim, em formas de realização preferidas, as formulações de utilização da invenção contêm, eventualmente, um ou mais agentes tensioactivos não iónicos do grupo dos éteres alquilfenólicos de polietilenoglicol,

éteres fenólicos de polietilenoglicol substituídos com estireno, éter alquílicos de polietilenoglicol, alquilaminoetoxilatos, alquilaminas primárias com um comprimento da cadeia de carbonos entre 8 e 22 átomos, éteres gordos de polietilenoglicol, poliglicósidos de ácidos gordos, éteres alquílicos de polialquilenoglicol de álcoois com C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub> provenientes da reacção de óxido de etileno e óxido de propileno em bloco, alquiletoxilatos de álcoois C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub> com grupos terminais "bloqueados" (*endcapped*), provenientes da reacção de óxido de etileno e que foram eterificados com cloreto de metilo, cloreto de butilo ou cloreto de benzilo, polímeros em bloco de etilenoglicol/propilenoglicol e ésteres de sorbitol de éteres polietilenoglicólicos.

Numa outra forma de realização preferida, as formulações de utilização da invenção contêm, eventualmente, um ou mais agentes tensioactivos aniónicos escolhidos entre sais de sódio, potássio e amónio de ácidos gordos, alquilbenzenossulfonatos de sódio, alquilsulfonatos de sódio, olefinossulfonatos de sódio, polinaftalenossulfonatos de sódio, lignossulfonatos de sódio, disulfonato éter dialquildifenílico de sódio, alquilsulfatos de sódio, potássio e amónio e éter-sulfatos de alquilpolietilenoglicol de sódio, potássio e amónio, monoalquilsulfossuccinato de sódio, potássio e amónio, dialquilsulfossuccinato de sódio, potássio e amónio e monoalquilpolioxiethylsulfossuccinatos, assim como monoésteres, diésteres e triésteres de éter alquilpolietilenoglicol fosfóricos, e as suas misturas e monoésteres, diésteres e triésteres fosfóricos

de alquilfenolpolietilenoglicoléter e as suas misturas, assim como os seus sais de sódio, de potássio e de amónio, hemiésteres sulfúricos e ésteres fosfóricos de fenoletoxilatos substituídos com estireno, éteres carboxílicos de fenolpolietilenoglicol substituídos com estireno e os seus sais de sódio, potássio e de amónio, sais de sódio de isotionatos de ácidos gordos, sal de sódio de metiltaurido de ácido gordo e sais de sódio de sarcósidos de ácidos gordos.

Numa outra forma de realização preferida, as formulações de utilização da invenção contêm, eventualmente um ou mais solventes, substâncias hidrótopas, modificadores de viscosidade ou agentes hidratantes escolhidos entre éteres glicólicos, em especial éteres polietilenoglicólicos ou éteres polipropilenoglicólicos com uma massa molar média entre 200 g/mol e 2000 g/mol, monoetilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, monopropilenoglicol, dipropilenoglicol, tripropilenoglicol, éter metílico, etílico, propílico, butílico ou de alquilos superiores de polialquilenoglicol com 1, 2, 3 ou mais unidades de etilenoglicol ou propilenoglicol, como, por exemplo, metoxipropanol, éter monometílico de dipropilenoglicol, éter monometílico de tripropilenoglicol, éter monometílico de etilenoglicol, éter monobutírico de etilenoglicol, éter monobutírico de dietilenoglicol, éter butílico de polietilenoglicol, éter propílico de polietilenoglicol, éter etílico de polietilenoglicol, éter metílico de polietilenoglicol, éter dimetílico de polietilenoglicol, éter dimetílico de polipropilenoglicol, etoxilatos de glicerina



com um peso molecular entre 200 g/mol e 20000 g/mol, alcoxilatos de pentaeritritol ou outros produtos de etoxilação e alcoxilação e copolímeros em bloco ou aleatórios que tenham sido produzidos por adição de óxido de etileno e/ou óxido de propileno a álcoois monovalentes ou superiores.

Outras substâncias aquosas, orgânicas ou hidrófobas, que se podem misturar com os copolímeros da invenção e, eventualmente, também servem como solventes, reguladores de consistência ou aditivos modificadores da reologia, são, por exemplo a formamida, ureia, tetrametilureia,  $\epsilon$ -caprolactama, glicerina, diglicerina, poliglicerina, *N*-metilpirrolidina, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, tioglicol, benzenossulfonato de sódio, xilenossulfonato de sódio, toluenossulfonato de sódio, cumolsulfonato de sódio, dodecilsulfonato de sódio, benzoato de sódio, salicilato de sódio, butilmonoglicolsulfato de sódio, derivados de gelatina, derivados de celulose, como, por exemplo, metilcelulose, hidroxietilcelulose, éter metoxietilcelulose, éter metoxipropilcelulose, polivinilpirrolidona, álcool polivinílico, polivinilimidazol e copolímeros e terpolímeros de vinilpirrolidona, acetato de vinilo e vinilimidazol, podendo os polímeros em seguida ser sujeitos a uma saponificação com unidades de acetato de vinilo obtendo-se álcool vinílico.

Como outros aditivos usuais são de interesse agentes antisedimentação, agentes protectores de luz,

antioxidantes, desgaseificantes/agentes antiespuma, agentes redutores de espuma, cargas, adjuvantes de moagem, reguladores de viscosidade e aditivos que influenciem a reologia favoravelmente. Como agentes reguladores de viscosidade são de interesse, por exemplo, derivados de amido e celulose e espessantes de uretanos etoxilados, modificados hidrofobicamente (HEUR). Como reguladores de pH podem ser utilizados bases e ácidos orgânicos ou inorgânicos. Bases orgânicas preferidas são aminas, como, por exemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, *N,N*-dimetiletanolamina, diisopropilamina, aminometilpropanol ou dimetilaminometilpropanol. Bases inorgânicas preferidas são o hidróxido de sódio, de potássio, de lítio ou de amoníaco.

#### Exemplos de síntese

##### Exemplo 1

##### Síntese do macromonómero (A)

Num reactor sob pressão são misturadas 0,625 moles (90 g) de metacrilato de hidroxipropilo e 0,045 g de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-óxido e 0,045 g do catalisador DMC descrito na EP-A-1 276 563. A mistura é aquecida a uma temperatura de 120°C sob atmosfera de azoto e a uma pressão de cerca de 3 bar, sendo adicionados 36,3 g de óxido de propileno lentamente de modo a conseguir remover o calor de reacção formado. Após reacção completa do óxido de propileno, instante reconhecido pela quebra de pressão, são

novamente adicionados 330 g de óxido de etileno lentamente de modo a conseguir remover o calor de reacção formado. Após a reacção completa, reconhecido pela quebra de pressão relativamente à pressão inicial, o produto é analisado por titulação para determinar o índice de alcalinidade, por espectroscopia de NMR e a massa molar é determinada por GPC.

Índice de alcalinidade KOH/g de acordo com a DIN 53240	Massa molar calculada MM a partir do índice da alcalinidade em g/mol	Razão molar de NMR do sinal de $^1\text{H}$ NMR Ligações duplas-metacrilato:PO:EO:CH <sub>2</sub> OH	Caracterização GPC (GPC lipofilo em THF com calibração com PEG)
74,3	755	1:2,1:12,3:1,03	Um pico principal > 92% com um máximo a 720 g/mol

Deste modo forma-se um copolímero, em bloco, de éster metacrílico-(PO)<sub>2</sub>(EO)<sub>12</sub>-OH.

#### Exemplo 2

##### Síntese do macromonómero (A)

Num reactor sob pressão são misturadas 0,625 moles (90 g) de metacrilato de hidroxipropilo e 0,045 g de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo e 0,045 g do catalisador DMC descrito na EP-A-1 276 563. A mistura é aquecida a uma temperatura de 110°C sob atmosfera de azoto e a uma pressão de cerca de 3 bar, sendo adicionados 36,3 g de óxido de propileno lentamente de modo a conseguir remover o

calor de reacção formado. Após reacção completa do óxido de propileno, instante reconhecido pela quebra de pressão, são novamente adicionados 1100 g de óxido de etileno lentamente de modo a conseguir remover o calor de reacção formado. Após a reacção completa, reconhecido pela quebra de pressão relativamente à pressão inicial, o produto é analisado por titulação para determinar o índice de alcalinidade, por espectroscopia de NMR e a massa molar é determinada por GPC.

Índice de alcalinidade KOH/g de acordo com a DIN 53240	Massa molar calculada MM a partir do índice da alcalinidade em g/mol	Razão molar de NMR do sinal de $^1\text{H}$ NMR Ligações duplas- metacrilo:PO:EO:CH <sub>2</sub> OH	Caracterização GPC (GPC lipofilo em THF com padrões de calibração de PEG)
28,8	1947	1:2,1:40:1,15	Um pico principal > 90% com um máximo a 1700 g/mol

Deste modo forma-se um copolímero, em bloco, de éster metacrílico-(PO)<sub>2</sub>(EO)<sub>40</sub>-OH.

### Exemplo 3

#### Síntese do éter policarboxílico

Num reactor de vidro, sob atmosfera de azoto, são misturados o macromonómero (A) obtido no exemplo 1 (360 g), ácido metacrílico (40 g), monoalilpolietilenoglicol (massa molar: 250 g/mol) (22,3 g) e 1-dodeciltiol (17,1 g) em 400 g de isopropanol. Seguidamente, a mistura é aquecida a uma

temperatura de 80°C com agitação. Após atingir a temperatura da reacção, adiciona-se lentamente o iniciador AMBN (9,15 g dissolvido em 36,6 g de isopropanol) ao longo de uma hora. Em seguida, a mistura é agitada mais 5 horas a esta temperatura. Após arrefecimento à temperatura ambiente, o solvente é removido por vácuo.

#### Exemplo 4

##### Síntese do éter policarboxílico

Num reactor de vidro, em atmosfera de azoto, são misturados o macromonómero (A) obtido no exemplo 2 (50% (m/m) em água, 432,6 g), ácido metacrílico (11,4 g), metalilsulfonato de sódio (22,4 g) e ácido 2-mercapto-propiónico (1,6 g) em água (198,3 g). Em seguida, a mistura reaccional é aquecida a 75°C e é adicionado lentamente persulfato de sódio (6,35% (m/m) em água, 34,4 g). Após ter sido adicionada a totalidade, a mistura é agitada mais uma hora a 75°C. Em seguida, é arrefecida à temperatura ambiente e o pH é ajustado a 5,5 com hidróxido de sódio (50% (m/m) em água).

#### Exemplo 5

##### Síntese do éter policarboxílico

Num reactor de vidro, sob atmosfera de azoto, são misturados o macromonómero (A) obtido no exemplo 2 (50%

(m/m) em água, 432,6 g), ácido metacrílico (54,1 g), metalilsulfonato de sódio (22,4 g) e ácido 2-mercapto-propiónico (1,6 g) em água (198,3 g). Em seguida, a mistura reaccional é aquecida a 75°C e é adicionado lentamente persulfato de sódio (6,35% (m/m) em água, 34,4 g). Após ter sido adicionada a totalidade, a mistura é agitada mais uma hora a 75°C. Em seguida, é arrefecida à temperatura ambiente e o pH é ajustado a 6 com hidróxido de sódio (50% (m/m) em água).

#### Exemplo 6

Exemplo de comparação - Síntese de um éter policarboxílico com Bisomer PEM 6LD (monometacrilato de polietilenoglicol, 6 unidades EO, produtor: Cognis)

Num reactor de vidro, sob atmosfera de azoto, são adicionados Bisomer PEM 6LD (360 g), ácido metacrílico (40 g) e 1-dodecanotiol (15,11 g) em 400 g de isopropanol. Em seguida, a mistura é aquecida a uma temperatura de 80°C com agitação. Após atingir a temperatura reaccional adiciona-se lentamente, ao longo de uma hora, o iniciador AMBN (14,33 g dissolvido em 57,32 g de isopropanol). Pouco tempo após a adição da totalidade do iniciador forma-se um gel espesso, o que é indicativo da forte reticulação do polímero.

#### Exemplo 7

Exemplo de comparação - Síntese de um éter

policarboxílico com Bisomer PEM 6LD (monometacrilato de polietilenoglicol, 6 unidades EO, produtor: Cognis)

Num reactor de vidro, sob atmosfera de azoto, são adicionados Bisomer PEM 6LD (392 g), ácido metacrílico (8 g) e 1-dodecanotiol (12,27 g) em 400 g de isopropanol. Em seguida, a mistura é aquecida a uma temperatura de 80°C com agitação. Após atingir a temperatura reaccional adiciona-se lentamente, ao longo de uma hora, o iniciador AMBN (11,64 g dissolvido em 46,6 g de isopropanol). Pouco tempo após a adição da totalidade do iniciador forma-se um gel espesso, o que é indicativo da forte reticulação do polímero.

#### Exemplos de utilização

Nos seguintes exemplos, salvo indicação em contrário, os valores percentuais são percentagens mássicas.

#### Exemplo de utilização 1

##### Produção de uma dispersão de dióxido de titânio

0,5 g de uma solução aquosa do éter policarboxílico obtido no exemplo 4 são previamente dissolvidos em 49,5 g de água desmineralizada. Nesta solução são dispersos 150 g de dióxido de titânio (Hombitan<sup>®</sup> Titandioxid R 210, Sachtlegen Chemie GmbH) com um disco dentado de dissolução (homogeneizador de alta velocidade). A suspensão de pigmentos obtida apresenta uma viscosidade de Brookfield de 440

mPa·s (haste 4, 100 rpm).

#### Exemplo de utilização 2

Produção de uma dispersão de carbonato de cálcio

0,5 g de uma solução aquosa do éter policarboxílico obtido no exemplo 4 são previamente dissolvidos em 49,5 g de água desmineralizada. Nesta solução são dispersos 150 g de carbonato de cálcio (Omyacarb<sup>®</sup> 2 GU, Omya AG) com um disco dentado de dissolução. A suspensão de pigmentos obtida apresenta uma viscosidade de Brookfield de 240 mPa·s (haste 4, 100 rpm).

#### Exemplo de utilização 3

Produção de uma tinta de dispersão

São misturados 124 g de água desmineralizada e 2 g de espessante à base de éter metoxietilcelulose (Tylose<sup>®</sup> MH 10000 YP2, SE Tylose GmbH), 5 g da solução aquosa do éter policarboxílico da invenção obtido no exemplo 5, 2 g de agente molhante (Genapol<sup>®</sup> ED 3060, Clariant International AG) e 2 g de agente anti-espuma e desarejante (Antimussol<sup>®</sup> W-60, Clariant International AG) com agitação. Em seguida, são adicionados à solução de dispersão 220 g de dióxido de titânio em pó (Titandioxid Kronos<sup>®</sup> 2169, Kronos Titan GmbH), 170 g de carbonato de cálcio (Omyacarb<sup>®</sup> 5 GU, Omya AG), 40 g de talco (Plastorit<sup>®</sup> 00 Micro Talkum AT 1,



Luzenac Naintsch) e 20 g de caulino (White Grown Clay, Omya AG) e são dispersos através de um disco dentado a 3000 rotações por minuto. Em seguida, são adicionados 2 g de solução aquosa de amoníaco a 25% (solução tampão), 12 g de butildiglicol (agente de coalescência), 375 g de dispersão polimérica de acrilato pura (Mowilith® LDM 7714, Celanese Emulsions GmbH), 2 g de solução biocida (Nipacide® BIT 10, Clariant International AG) e 4 g de espessante de uretano etoxilado modificado hidrofobicamente (Tafigel® PUR 40, Münzig GmbH) e a mistura é homogeneizada com um disco dentado a baixas rotações, 500 rotações por minuto. A tinta de dispersão obtida apresenta uma viscosidade de cerca de 110 Pa·s, após armazenamento a 60°C durante uma semana permanece estável e aplica-se sem dificuldade.

#### Exemplo de utilização 4

Produção de uma formulação de pigmentos com óxido de ferro vermelho

70 partes de pigmento vermelho CI 101 (Bayferrox® 130, Lanxess AG, componente A)

7 partes de solução aquosa do éter policarboxílico obtido no exemplo 3 (componente B, agente dispersante)

10 partes de agente molhante (Polyglycol 300, Clariant International AG, componente C, agente dispersante)

0,2 partes de conservante (Nipacide® BIT 10, Clariant International AG, componente D)

0,5 partes de agente anti-espuma (Antimussol® W-06,

Clariant International AG, componente E)

12,3 partes de água desmineralizada (componente F)

Os componentes (B), (C), (D), (E) e (F) são colocados num recipiente de moagem e misturados. Em seguida, é adicionado o componente (A) em pó é disperso com um homogeneizador (*Dissolver*). A dispersão fina é efectuada num moinho de bolas com esferas de óxido misto de zircónio com uma dimensão de  $d = 1$  mm, com arrefecimento. Em seguida, as esferas são separadas e a preparação do pigmento é isolada. A preparação do pigmento é armazenada durante uma semana a 60°C e avaliada visualmente. A viscosidade da preparação de pigmento é determinada com um viscosímetro digital da marca Brookfield modelo DV-II a 100 rotações por minuto com a haste 4.

Após armazenamento durante uma semana a 60°C, a preparação de pigmento mantém-se líquida, homogénea e sem espuma. A viscosidade da preparação de pigmento é de 2400 mPa·s.

#### Exemplo de utilização 5

Produção de uma preparação de pigmento com óxido de ferro preto

65 partes de pigmento preto CI 11 (Bayferrox® 316, Lanxess AG, componente A)

7 partes de solução aquosa do éter policarboxílico obtido

no exemplo 3 (componente B, agente dispersante)  
10 partes de agente molhante (Polyglycol 300, Clariant International AG, componente C)  
0,2 partes de conservante (Nipacide<sup>®</sup> BIT 10, Clariant International AG, componente D)  
0,5 partes de agente anti-espuma (Antimussol<sup>®</sup> W-06, Clariant International AG, componente E)  
12,3 partes de água desmineralizada (componente F)

A preparação de pigmento é produzida e testada como descrito no exemplo de utilização 4. Após armazenamento durante uma semana a 60°C, a preparação de pigmento mantém-se líquida, homogénea e sem de espuma. A viscosidade da preparação de pigmento é de 3400 mPa·s.

#### Exemplo de utilização 6

Produção de uma preparação de pigmento com pigmento de óxido de ferro vermelho transparente

30 partes de pigmento vermelho CI 101 (Sicotrans<sup>®</sup> Red L 2715 D, BASF AG, componente A)  
6 partes de solução aquosa do éter policarboxílico obtido no exemplo 3 (componente B, agente dispersante)  
10 partes de agente molhante (Polyglycol 300, Clariant International AG, componente C)  
0,2 partes de conservante (Nipacide<sup>®</sup> BIT 10, Clariant International AG, componente D)  
0,5 partes de agente anti-espuma (Antimussol<sup>®</sup> W-06,

Clariant International AG, componente E)

53,3 partes de água desmineralizada (componente F)

A preparação do pigmento é produzida e testada como descrito no exemplo de utilização 4. Após armazenamento durante uma semana a 60°C, a preparação do pigmento mantém-se líquida, homogénea e sem de espuma. A viscosidade da preparação de pigmento é de 80 mPa·s.

#### Exemplo de utilização 7

Produção de uma preparação de pigmento com pigmento de óxido de ferro amarelo transparente

30 partes de pigmento amarelo CI 42 (Sicotrans<sup>®</sup> Yellow L 1918, BASF AG, componente A)

6 partes de solução aquosa do éter policarboxílico obtido no exemplo 3 (componente B, agente dispersante)

10 partes de agente molhante (Polyglycol 300, Clariant International AG, componente C)

0,2 partes de conservante (Nipacide<sup>®</sup> BIT 10, Clariant International AG, componente D)

0,5 partes de agente anti-espuma (Antimussol<sup>®</sup> W-06, Clariant International AG, componente E)

53,3 partes de água desmineralizada (componente F)

A preparação do pigmento é produzida e testada como descrito no exemplo de utilização 4. Após armazenamento durante uma semana a 60°C, a preparação do

pigmento mantém-se líquida, homogénea e sem de espuma. A viscosidade da preparação do pigmento é de 110 mPa·s.

#### Exemplo de utilização 8

##### Produção de uma argamassa de cimento

900 g de cimento Portland são misturados de acordo com as normas com 2700 g de areia normalizada (fracção grossa:fracção fina = 2:1) e 450 g de água na qual o éter policarboxílico da invenção foi previamente dissolvido. Para uma utilização de 0,25% do éter policarboxílico obtido no exemplo 5, relativamente ao cimento Portland (2,25 g de substância activa) a argamassa de cimento permanece fluida após 90 minutos. Após a preparação, a argamassa de cimento sem éter policarboxílico faz imediatamente presa e não é fluida.

#### Novos exemplos

#### Exemplo de utilização 9

##### Produção de um detergente universal

10 g de solução aquosa do éter policarboxílico obtido no exemplo 3, 10 g de éter isotridecílico de polietilenoglicol com 8 moles de óxido de etileno (Genapol<sup>®</sup> X 080, Clariant International AG), 20 g de éster mono/difosfórico de um éter alquílico de polietilenoglicol

com 6 moles de óxido de etileno (Hostaphat<sup>®</sup> 1306, Clariant International AG), 2 g de uma solução aquosa de amoníaco a 25% e 168 g de água desmineralizada são misturados num copo. A solução apresenta um pH de cerca de 5, é estável e líquida à temperatura ambiente, sendo adequada como detergente universal para superfícies duras.

#### Exemplo de utilização 10

Produção de uma preparação de pigmento com pigmento de óxido de ferro amarelo transparente

50 partes de pigmento amarelo CI 42 (Sicotrans<sup>®</sup> Yellow L 1918, BASF AG, componente A)

8 partes de solução aquosa do éter policarboxílico obtido no exemplo 3 (componente B, agente dispersante)

10 partes de agente molhante (Polyglycol 300, Clariant International AG, componente C)

0,2 partes de conservante (Nipacide<sup>®</sup> BIT 10, Clariant International AG, componente D)

0,5 partes de agente anti-espuma (Antimussol<sup>®</sup> W-06, Clariant International AG, componente E)

31,3 partes de água desmineralizada (componente F)

A preparação do pigmento é produzida e testada como descrito no exemplo de utilização 4. Após armazenamento durante uma semana a 60°C, a preparação do pigmento mantém-se líquida, homogénea e sem de espuma. A viscosidade da preparação de pigmento é de 240 mPa·s.

## Exemplo de utilização 11

Produção de uma preparação de pigmento com pigmento de óxido de ferro vermelho transparente

50 partes de pigmento vermelho CI 101 (Sicotrans<sup>®</sup> Red L 2715 D, BASF AG, componente A)

8 partes de solução aquosa do éter policarboxílico obtido no exemplo 3 (componente B, agente dispersante)

10 partes de agente molhante (Polyglycol 300, Clariant International AG, componente C)

0,2 partes de conservante (Nipacide<sup>®</sup> BIT 10, Clariant International AG, componente D)

0,5 partes de agente anti-espuma (Antimussol<sup>®</sup> W-06, Clariant International AG, componente E)

31,3 partes de água desmineralizada (componente F)

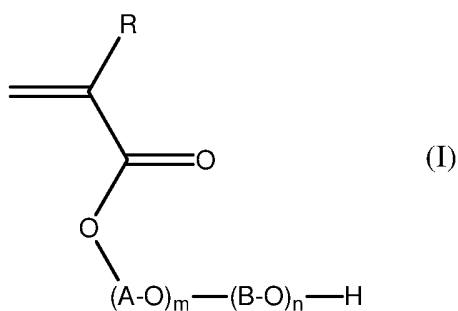
A preparação do pigmento é produzida e testada como descrito no exemplo de utilização 4. Após armazenamento durante uma semana a 60°C, a preparação do pigmento mantém-se líquida, homogénea e sem de espuma. A viscosidade da preparação do pigmento é de 2500 mPa·s.

Lisboa, 27 de Setembro de 2011

**REIVINDICAÇÕES**

1. Utilização de macromonómeros produzidos com catalisadores DMC para produção de éteres policarboxílicos, obtidos por polimerização dos monómeros (A), (B) e (C), em que

(A) é um monómero com a fórmula (I)



em que

A é um alquileno C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>,

B é um alquileno C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> diferente de A,

R é um hidrogénio ou um grupo metilo,

m é um número entre 1 e 500,

n é um número entre 1 e 500,

(B) é um monómero insaturado com grupos etileno que possui, pelo menos, um grupo funcional carboxilato,

(C) é um outro monómero insaturado com grupos etileno, solúvel em água, diferente de (A) e (B).

2. Utilização de acordo com a reivindicação 1,



em que a fracção mássica do monómero (A) se situa entre 35% e 99%.

3. Utilização de acordo com a reivindicação 1 e/ou 2, em que a fracção mássica do monómero (B) se situa entre 0,5% e 45%.

4. Utilização de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 3, em que a fracção mássica do monómero (C) se situa entre 0,5% e 20%.

5. Utilização de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4, em que o composto com a fórmula 1 contém unidades de óxido de etileno e óxido de propileno, e a fracção molar das unidades de óxido de etileno é de 50% a 99% relativamente à soma (100%) das unidades de óxido de etileno e óxido de propileno.

6. Utilização de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, em que  $m$  é um número entre 1 e 150.

7. Utilização de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 6, em que  $n$  é um número entre 3 e 300.

8. Utilização de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 7, em que a soma das unidades de óxido de alquileno  $n + m$  se situa entre 2 e 500.

9. Utilização de acordo com uma ou mais das

reivindicações 1 a 8, em que os macromonómeros (A) são produzidos por reacção de ácidos com insaturações conjugadas ou derivados reactivos, como ésteres hidroxiálquílicos com insaturações conjugadas com óxidos de alquilenos em presença de catalisadores com a fórmula  $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xZnCl_2 \cdot yH_2O \cdot z$  glima com  $x = 0,2$  a  $3$ ,  $y = 1$  a  $10$  e  $z = 0,5$  a  $10$ .

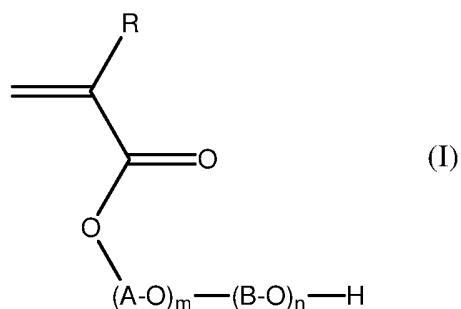
10. Utilização de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 9, em que os monómeros (B) são escolhidos entre ácidos monocarboxílicos ou dicarboxílicos insaturados com grupos monoetileno, com 3 a 8 átomos de carbono.

11. Utilização de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 10, em que os monómeros (C) são escolhidos entre ácidos sulfónicos, insaturados com grupos monoetileno, os seus sais, ácidos fosfónicos e os seus sais e monoalilpolialquilenoglicóis.

12. Utilização de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 11, em que os éteres policarboxílicos da invenção possuem um peso molecular entre  $10^3$  g/mol e  $10^9$  g/mol.

13. Éteres policarboxílicos contendo unidades estruturais dos macromonómeros (A), (B) e (C), em que

(A) é um monómero com a fórmula (I)



em que

A é um alquileno C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>,

B é um alquileno C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> diferente de A,

R é um hidrogénio ou um grupo metilo,

m é um número entre 1 e 500,

n é um número entre 1 e 500,

e (A) é produzido recorrendo a catalisadores DMC,

(B) é um monómero insaturado com grupos etileno que possui, pelo menos, um grupo funcional carboxilato,

(C) é um outro monómero insaturado com grupos etileno, solúvel em água, diferente de (A) e (B).

Lisboa, 27 de Setembro de 2011

**REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO**

*Esta lista de referências citadas pelo requerente é apenas para conveniência do leitor. A mesma não faz parte do documento da patente Europeia. Ainda que tenha sido tomado o devido cuidado ao compilar as referências, podem não estar excluídos erros ou omissões e o IEP declina quaisquer responsabilidades a esse respeito.*

**Documentos de patentes citadas na Descrição**

- \* DE 1238831 A
- \* DE 1871017 A
- \* DE 2948898 A
- \* DE 3530258 A
- \* WO 0196007 A
- \* DE 19513126 A
- \* DE 19834173 A
- \* DE 10017867 A
- \* WO 99016407 A
- \* EP 1187536 A
- \* EP 0311157 A
- \* WO 02066528 A
- \* US 5777177 A
- \* US 5854388 A
- \* EP 0556053 B
- \* EP 1244519 A
- \* EP 0761708 A
- \* EP 0654302 A
- \* EP 1276563 A