



# REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

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



## CARTA PATENTE N.º PI 0409857-9

*Patente de Invenção*

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

(21) Número do Depósito : PI 0409857-9

(22) Data do Depósito : 27/04/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 11/11/2004

(51) Classificação Internacional : C08F 4/38; C08F 14/06; C08F 2/18; B01J 19/00

(30) Prioridade Unionista : 01/05/2003 EP 03 076390.8

(54) Título : "PROCESSO PARA POLIMERIZAR UM OU MAIS MONÔMEROS".

(73) Titular : AKZO NOBEL N.V., Sociedade Holandesa. Endereço: Velperweg 76, 6824 BM Arnhem, Holanda (NL).

(72) Inventor : HANS WESTMIJZE. Endereço: Burg Boreellaan 1, 7437 BB Bathmen, Holanda. Cidadania: Holandesa.; KOEN ANTOON KORNELIS VANDUFFEL. Endereço: Stevinhof 18, NL-7424 AH Deventer, Holanda. Cidadania: Holandesa.; ANDREAS PETRUS VAN SWIETEN, Químico(a). Endereço: Reinaldstraat 6, 6883 HM Velp, Holanda. Cidadania: Holandesa.; LAMBERTUS MEULENBRUGGE. Endereço: Jagerskamp 46, NL-6932 BW Westervoort, Holanda. Cidadania: Holandesa.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 02/12/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 2 de Dezembro de 2014.

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

"PROCESSO PARA POLIMERIZAR UM OU MAIS MONÔMEROS"

A presente invenção refere-se a um processo para a polimerização de um ou mais monômeros em um reator com uma certa capacidade de resfriamento, em que a dita capacidade de resfriamento está limitando o rendimento de espaço-tempo do reator.

O documento DE-OS-1 570 963 divulga a dosagem de um iniciador, opcionalmente misturado com um solvente, que é adicionado à mistura a ser polimerizada por uma corrente de água. Os peróxidos orgânicos que são exemplificados neste documento são os peroxidicarbonatos e o peróxido de ciclohexilsulfonila (ACSP). Foi descoberto que este processo da DE-OS-1 570 963 resolve alguns problemas na indústria. No entanto, o processo ainda está submetido a um controle insuficiente do pico térmico da reação de polimerização e um rendimento espaço-tempo relacionado menor do que o ótimo do reator devido à restrições da capacidade. Conseqüentemente, é desejado um processo diferente que não apresente estes inconvenientes.

Similarmente, o EP-A-0 096365 divulga como um peróxido é adicionado em três partes durante a polimerização. Novamente, são apresentadas dificuldades no controle do calor que é subseqüentemente gerado.

O documento JP-A-07082304 divulga um processo em que é usado um primeiro peróxido no início da polimerização. Mais adiante no processo, quando é usado um condensador de refluxo como um dispositivo de resfriamento adicional, um segundo peróxido é dosado ao reator para usar mais eficientemente a capacidade de resfriamento adicional do condensador. Apenas uma quantidade limitada do segundo peróxido pode ser usada devido ao fato de que o primeiro peróxido ainda é usado em uma quantidade convencional. Agindo assim o tempo de polimerização é reduzido de 5 horas e 3

assim o tempo de polimerização é reduzido de 5 horas e 3 minutos para o processo convencional, em que é usado apenas o primeiro peróxido até 4 horas e 17 minutos para o processo em que adicionalmente é dosado o segundo peróxido. Embora seja 5 uma melhoria significativa em relação à técnica anterior, o ganho de tempo ainda é considerado menor do que o desejado. Estão sendo procurados maiores ganhos de rendimento de tempo-espaco

Além disso, os processos mencionados acima referentes ao estado da técnica não são muito adequados para aumentar o rendimento de tempo-espaco de reatores de polimerização muito grandes, particularmente aqueles de pelo menos 15 m<sup>3</sup>, mais particularmente aqueles de pelo menos 20 m<sup>3</sup>, em que são mantidas margens de segurança para evitar que 15 o conteúdo do material em polimerização "escape", significando que em conseqüência de desenvolvimento excessivo de calor o conteúdo do reator é aquecido até acima de sua temperatura de ajuste, fazendo com que mais peróxido convencional se decomponha, o que faz com que a taxa de 20 polimerização aumente ainda mais e assim ocorre a auto-aceleração até o ponto em que o conteúdo do reator precisa ser interrompido ou baixado ou o reator irá se romper.

A presente invenção refere-se a um novo processo em que estes problemas foram amplamente resolvidos. Mais 25 particularmente, foi descoberto que por seleção da quantidade apropriada de iniciador que é dosado no início da polimerização e as condições apropriadas de dosagem para iniciador adicionado subseqüentemente, é possível obter uma reação de polimerização em que a taxa de polimerização pode 30 ser muito bem controlada e, portanto o calor de polimerização pode ser mantido na máxima capacidade de resfriamento, permitindo ótimo rendimento de espaço-tempo do reator, uso muito eficiente de peróxido e níveis de peróxido residual

muito baixos na resina após a polimerização. Além disso, o fato de que menos de um primeiro iniciador convencional é dosado no início da polimerização, foi descoberto que a distribuição do dito primeiro iniciador sobre o monômero foi 5 melhorada. Especialmente para o processo de polimerização em suspensão e em emulsão foi descoberto que isto resulta em partículas de polímero com menos defeitos, tais como olhos de peixe, que se considera que foram causados por uma concentração demasiadamente alta de peróxido em uma gotícula 10 de monômero. Este efeito pode ser aumentado ainda pela medição tanto do iniciador como de um colóide protetor ao mesmo tempo. Adicionalmente, a porosidade do polímero pode ser melhorada e mais bem controlada pela seleção do colóide protetor apropriado e pela maneira pela qual são medidos o 15 colóide protetor e/ou o peróxido.

O novo processo é caracterizado pelo fato de que, quando comparado a um processo que é realizado em sua taxa máxima, todo o primeiro iniciador é adicionado no início da polimerização, apenas a até 90% em mol do dito iniciador (ou 20 mistura de iniciadores) e um segundo iniciador, que é menos estável em temperatura do que o primeiro iniciador, é e que tem uma meia-vida de 0,0001 hora até 1,0 hora à temperatura de polimerização é também adicionado no início da polimerização e é dosado à mistura de polimerização em uma 25 quantidade, e, de preferência, a uma taxa variável, tal que pelo menos 92%, de preferência pelo menos 96%, mais preferivelmente pelo menos 98% da capacidade máxima de resfriamento são usados durante pelo menos um período de tempo em que pelo menos 10% em peso (% peso/peso), de 30 preferência 20% em peso/peso, mais preferivelmente pelo menos 30% em peso/peso, mais preferivelmente ainda pelo menos 40% em peso/peso do monômero são polimerizados. Preferivelmente o segundo iniciador é dosado de uma maneira tal que é usada a

capacidade máxima de resfriamento por um período de tempo em que pelo menos 10% em peso (% peso/peso), de preferência 20% em peso/peso, mais preferivelmente pelo menos 30% em peso/peso, mais preferivelmente ainda pelo menos 40% em peso/peso do monômero são polimerizados. No processo da presente invenção, a temperatura real da mistura da polimerização é mantida à temperatura desejada mais ou menos 0,2°C., porque uma vez que a capacidade máxima de resfriamento está sendo usada, mais eficiente é o processo de polimerização. Os inventores da presente invenção perceberam que a dosagem do segundo iniciador em associação com o uso do primeiro iniciador permite de maneira sem precedentes, i) um controle preciso da taxa de polimerização e geração de calor de polimerização relacionado (e, consequentemente, também da temperatura de polimerização) pelo controle da taxa de dosagem de peróxido, ii) rendimento espaço-tempo do reator, e iii) uso muito econômico do iniciador.

Se a quantidade de iniciador que está sendo adicionada no início da polimerização for cuidadosamente escolhida e o segundo iniciador for dosado de acordo com a invenção, então, além disso, foi descoberto que é possível reduzir significativamente ou remover as margens de segurança removidas que eram necessárias no processo convencional e o processo pode realmente se processar a uma taxa tal que o calor de polimerização esteja muito próximo a ou pode até mesmo exceder temporariamente, a capacidade de resfriamento, sem a qual é observada uma tal fuga. Sob este aspecto, é feita referência a JP-A-07082304 (ver Exemplo 1) em que as margens de segurança convencionais estão sendo mantidas de mais do que 15% da capacidade total de resfriamento. Em um processo de acordo com a invenção a temperatura real da mistura da reação tipicamente não atinge uma temperatura que seja maior do que 6°C acima da temperatura de polimerização

desejada. Preferivelmente, a ultrapassagem da temperatura da mistura de polimerização é menor do que 4 °C, mais preferivelmente é menor do que 2 °C, até mesmo mais preferivelmente é menor do que 1 °C. Mais preferivelmente, a 5 temperatura real da mistura de polimerização é mantida à temperatura desejada mais ou menos 0,2 °C.

A quantidade de iniciador que é adicionada no início da polimerização devia ser no máximo 90% em peso (% em peso/peso) da quantidade máxima do dito iniciador que pode 10 ser usado no processo idêntico que é realizado à capacidade de resfriamento máximo e em que a temperatura não está excedendo da temperatura de ajuste em virtude de um excesso de calor de polimerização. Se for usado mais do que esta 15 quantidade máxima do dito iniciador, o calor de polimerização excede a capacidade de transferência de calor do reator e o conteúdo do reator irá se aquecer até uma temperatura acima da temperatura máxima permitível de polimerização. Como uma tal ultrapassagem em temperatura irá causar uma decomposição 20 mais rápida do iniciador, a temperatura pode até mesmo aumentar ainda mais, até um ponto em que a reação se desequilibra e se torna incontrolável e perigosa. Por esta razão esta quantidade máxima de iniciador é denominada a 25 quantidade que pode ser usada com segurança. Preferivelmente ela é no máximo 80% em peso/peso da dita quantidade que pode ser usada com segurança, mais preferivelmente no máximo 70% em peso/peso e mais preferivelmente ainda no máximo 65% em peso/peso. Quanto menor a quantidade do primeiro iniciador melhor o controle da taxa de polimerização (e, consequentemente, do calor de polimerização) durante o 30 processo. Preferencialmente pelo menos 2% em peso/peso, mais preferivelmente pelo menos 5% em peso/peso, mais preferivelmente é usada ainda pelo menos 10% em peso/peso da dita quantidade que pode ser usada com segurança do primeiro

iniciador.

Observa-se que o termo "capacidade máxima de resfriamento" como usado neste caso é utilizado em seu significado convencional, sendo a quantidade de calor que 5 pode ser removida da mistura da reação de polimerização quando 1) a dita mistura da reação tiver uma temperatura igual à temperatura de polimerização preestabelecida, e 2) a capacidade de resfriamento tiver em seu nível máximo sob condições normais de polimerização (tipicamente a situação em 10 que o meio de resfriamento está escoando em sua velocidade máxima a sua temperatura mais baixa sob condições normais de polimerização).

A quantidade do segundo iniciador que é usada é de preferência de pelo menos 0,01% em peso (% em peso/peso), 15 mais preferivelmente de pelo menos 0,015% em peso/peso e mais preferivelmente ainda mais do que 0,02% em peso/peso, tudo baseado no peso do monômero que é polimerizado no processo.

Observa-se que a WO 00/17245 divulga um processo em que os iniciadores são dosados a um reator de polimerização a 20 temperaturas em que essencialmente todos os iniciadores têm uma meia-vida de desde 0,05 até 1,0 hora. No pedido de patente não pré-publicado PCT/EP 02/14518 são usados iniciadores orgânicos extremamente rápidos com uma meia-vida de desde 0,0001 hora até 0,050 hora à temperatura de 25 polimerização para fornecer um melhor controle da taxa de polimerização, taxas de polimerização mais altas o que leva a um maior rendimento de espaço-tempo de reatores de polimerização e resulta no processo que torna um polímero com níveis residuais de iniciador muito baixos. No entanto, foi 30 descoberto que estes processos requerem o uso de altas quantidades dos peróxidos extremamente rápidos porque a eficiência do iniciador está abaixo daquela de um peróxido convencional que é dosado no início. Com o presente processo,

a quantidade de peróxido rápido ou extremamente rápido que é usada é menor do que a quantidade como divulgada na WO 00/17245 e na PCT/EP 02/14518. Além disso, foi descoberto que era reduzida a quantidade total de oxigênio ativo quando 5 necessário no presente processo, comparado ao processo da WO 00/17245 e da PCT/EP 02/14518 com o mesmo tempo de polimerização. Portanto, o presente processo é mais econômico e fornece um polímero com menos produtos de decomposição do iniciador, portanto um produto com propriedades 10 organolépticas melhoradas, particularmente o odor. Além disso, é sabido que os produtos residuais de decomposição que tipicamente têm um peso molecular menor do que 250 Dáltons pode levar a formação de névoa (os produtos de decomposição evaporam da resina e se condensam sobre uma outra 15 superfície), o que é indesejado. Além disso, uma reelaboração do Exemplo F da WO 00/17245 demonstrou que somente após 2,9 horas após o início do aquecimento e apenas por um instante, foi usada a máxima capacidade de resfriamento. Além disso, era observado que o presente processo permite uma melhor 20 distribuição dos iniciadores sobre o monômero, que, particularmente quando a polimerização for uma polimerização em dispersão, tal como uma polimerização em emulsão ou em emulsão, resulta em um polímero com propriedades melhoradas. Particularmente foi descoberto que era melhorado o peso 25 molecular e/ou a distribuição de peso molecular do polímero e/ou do número de falhas (que resultem da polimerização de uma gotícula de monômero quando estiver presente uma concentração de peróxido demasiadamente alta).

O processo de acordo com a invenção é pré- 30 eminentemente adequado para polimerizar misturas de monômero que compreendem monômero de cloreto de vinila (VCM). Preferencialmente, o processo de acordo com a invenção envolve a polimerização de misturas monômeras que compreendam

pelo menos 50% em peso (% em peso/peso) de VCM, baseado no peso de todos os monômeros. Os co-monômeros que podem ser usados são do tipo convencional e incluem cloreto de vinilideno, acetato de vinila, etileno, propileno,  
5 acrilonitrila, estireno e (met) acrilatos. Mais preferivelmente, pelo menos 80% em peso/peso de monômero (s) que estão sendo polimerizados são constituídos de VCM, enquanto que no processo mais preferido o monômero consiste essencialmente em VCM. Como é sabido na técnica, a  
10 temperatura de polimerização de tais processos até uma grande extensão determina o peso molecular da resina resultante.

Deve ser entendido que a palavra "dosagem" é usada para descrever a etapa de adição de iniciador à mistura da reação de polimerização em condições de polimerização. A  
15 dosagem pode ser feita intermitentemente durante a polimerização, significando que pelo menos duas partes do iniciador são adicionadas à mistura da reação ou ela pode ser contínua, significando que durante um certo período de tempo o iniciador é adicionado continuamente à mistura da reação ou  
20 qualquer combinação destas técnicas. Exemplos de uma combinação de tais técnicas incluem, por exemplo, um processo em que o iniciador é adicionado primeiro continuamente, então é interrompida a adição e então novamente é adicionado continuamente. Se for selecionada uma operação intermitente,  
25 há pelo menos 2, de preferência pelo menos 4, mais preferivelmente pelo menos 10 e mais preferivelmente pelo menos 20 momentos à temperatura de polimerização em que é dosado o iniciador. Mais preferivelmente ainda, o peróxido é dosado continuamente e/ou intermitentemente desde o início da  
30 reação de polimerização, de preferência após pelo menos 5%, menos preferível após pelo menos 10%, até mesmo menos preferido após pelo menos 20%, do(s) monômero(s) já foram polimerizados e em que durante o período de dosagem de pelo

menos 2, de preferência pelo menos 5, mais preferivelmente pelo menos 10%, mais preferivelmente pelo menos 20%, mais preferivelmente pelo menos 40% e mais preferivelmente pelo menos 60%, de todos os monômeros usados no processo são 5 polimerizados.

No processo de acordo com a invenção, podem ser usados um ou mais iniciadores como o segundo iniciador, de preferência os iniciadores são selecionados entre os peróxidos orgânicos, todavia, eles também podem ser 10 selecionados entre os azo-iniciadores convencionais. Exemplos preferidos de peróxidos a serem usados como um segundo iniciador no processo de acordo com a invenção são os seguintes:

- acetato de 1, 1, 3,3-tetrametilbutilperóxi 15 metóxi, ou peróxido de hexanoil pivaloíla para reações de polimerização a 35-70 °C, de preferência a 40 - 65 °C.

- peróxido de diisobutanoíla, oxalato de bis (terc-butilperóxi) ou 2,2-bis (2,2-dimetilpropanoilperóxi)-4-metil 20 pentano, para reações de polimerização a 40 - 85 °C, de preferência 45 - 80 °C.

- peroxyneodecanoato de α-cumila, 2-(2,2-dimetilpropanoilperóxi)- 2-(2-15 etilhexanoilperóxi)-4-metil pentano ou 2,4,4-trimetilpentil-2- peroxyneodecanoato, a temperaturas de polimerização de 53 - 99°C, de preferência 60 25 - 95°C e peroxyneodecanoato ou peroxidicarbonatos de terc-amila, de terc-butila a temperaturas de polimerização de 62 - 107°C, de preferência 75 - 100°C.

Também podem ser usados outros peróxidos. As suas meias-vidas podem ser determinadas por estudos convencionais 30 de composição térmica em monoclorobenzeno, assim como na técnica (ver, por exemplo, a brochura "Initiators for high polymers", código 10737 que pode ser obtida pela Akzo Nobel). O termo temperatura de polimerização como usado neste caso é

usado em sua conotação convencional e representa a temperatura média no período em que a maior parte do monômero está polimerizada. Em caso de dúvida, ela é a temperatura média no período de polimerização em que nem os primeiros nem 5 os últimos 5% do monômero são polimerizados.

Preferencialmente, o primeiro iniciador que é adicionado no início da polimerização, que significa quando até 10% dos monômeros foram polimerizados, de preferência quando até 5% dos monômeros foram polimerizados, mais 10 preferivelmente quando até 2% do monômero foram polimerizados, até mesmo mais preferivelmente até 1% foram polimerizados, mais preferivelmente ainda quando essencialmente não foi polimerizado ainda monômero algum, tem uma meia-vida (quando media em monoclorobenzeno à temperatura 15 de polimerização) de desde 0,1 hora até 10,0 horas. Mais preferivelmente, essencialmente todo o peróxido que é adicionado no início tem uma meia-vida de 0,2 até 5,0 horas, até mesmo mais preferivelmente 0,4 até 2,0 horas, mais preferivelmente 0,5 até 1,0 hora. O primeiro iniciador pode 20 ser uma mistura de iniciadores, contanto que a meia-vida média em peso dos iniciadores na mistura esteja dentro da faixa de 0,1 -10 horas. Como foi dito, o primeiro iniciador devia ter uma meia-vida mais longa do que o segundo iniciador (à temperatura de polimerização). Os primeiros iniciadores 25 preferidos incluem o peroxineodecanoato de α-cumila, o 2-(2,2-dimetilpropanoilperóxi)-(2-(2-etilhexanoilperóxi)-4-metil pentano, o 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxineodecanoato, o peroxineodecanoato de 3-hidróxi-1,1-dimetilbutila, o peroxineodecanoato de terc-amila, o peroxineodecanoato de 30 terc-butila, peroxidicarbonatos (por exemplo, o peroxicarbonato de di-(2-etilhexila) e o peroxicarbonato de di-(sec butila), o peroxineoheptanoato de tert butila, o peróxi pivalato de tert butila, o peróxi pivalato de tert

amilia e o peróxido de dilauroíla.

É observado que quando é usado o termo "temperatura de polimerização", que esta é a temperatura em que a maior parte de todo o monômero (isto é, mais do que 50% em peso/peso, de preferência mais do que 60% em peso/peso, mais preferivelmente ainda mais do que 75% em peso/peso do monômero que está sendo polimerizado) está sendo polimerizado. É sabido que o ponto de ajuste da temperatura de polimerização pode ser variado com o tempo. As variações conhecidas da temperatura de polimerização para a polimerização de cloreto de vinila incluem uma temperatura mais alta intencional quando a polimerização é iniciada e/ou uma temperatura mais alta por queda de pressão, ambas usadas para aumentar o rendimento do reator. Se for aplicada uma variação na temperatura de polimerização, então a temperatura de polimerização é considerada como sendo a temperatura média durante o período de tempo desde o momento em que é atingida a temperatura de polimerização até a queda de pressão. É observado também que no processo da presente invenção, o ponto de ajuste da temperatura de polimerização durante os estágios de partida e de queda de pressão pode ser mais alto do que o ponto de ajuste da temperatura média de polimerização.

Preferencialmente, o segundo iniciador que é dosado durante a polimerização tem uma meia-vida (quando medida em monoclorobenzeno à temperatura de polimerização) de desde 0,0001 hora até 1,0 hora. Mais preferivelmente, essencialmente todo segundo iniciador que é usado tem uma meia-vida de 0,0005 até 0,8 hora, até mesmo mais preferivelmente de 0,001 até 0,5 hora, mais preferivelmente ainda 0,005 até 0,35 hora. O segundo iniciador pode ser um sistema iniciador de redox. Em um tal caso o agente redutor, o agente oxidante ou ambos podem ser dosados de acordo com a

invenção. Para tais sistemas de redox, a meia-vida do sistema de redox é a meia-vida como medida quando estiverem presentes todos os componentes do sistema. No entanto, em vista do fato de que os sistemas de redox tipicamente contêm metais pesados e/ou agente redutores indesejados, os iniciadores da presente invenção de preferência não são tais sistema iniciadores de redox. O segundo iniciador pode ser um iniciador simples ou uma mistura de diversos iniciadores. Se for usada uma mistura, todos os iniciadores da dita mistura deviam satisfazer o requisito da meia-vida. Se for usada uma mistura de segundos iniciadores, então de preferência todo o iniciador da mistura é menos estável à temperatura do que o primeiro iniciador. Se o primeiro iniciador for uma mistura de iniciadores, então é preferível que o segundo iniciador seja menos estável à temperatura do que todos os iniciadores na dita mistura. Se tanto o primeiro como o segundo iniciador consistir em uma mistura de iniciadores, então é preferível que o iniciador mais termicamente estável da segunda mistura seja menos estável do que o iniciador menos estável da primeira mistura.

Em uma modalidade preferida, a invenção refere-se a um processo em que a mistura de polimerização é formulada a uma temperatura abaixo da temperatura da reação (polimerização) e subseqüentemente aquecida para atingir a dita temperatura desejada da reação. Em um tal processo de partida a frio o primeiro iniciador é adicionado no início como definido acima. No entanto, em um tal processo pode ser vantajoso adicionar também parte do segundo iniciador mais reativo durante a fase de aquecimento, pois este acelera o aquecimento da mistura da reação. Preferencialmente, estão presentes desde 0 - 60% em peso (% em peso/peso), mais preferivelmente 5 - 40% em peso/peso, mais preferivelmente ainda 5 - 20% em peso/peso do peróxido, baseado no peso total

do segundo iniciador usado durante a polimerização, no início da fase de aquecimento, enquanto o restante é dosado durante um período de pelo menos 1, de preferência 2 e mais preferivelmente 2-4 horas, dependendo do período de tempo de 5 polimerização. Mais preferivelmente, o restante do peróxido é dosado desde a ocasião em que a temperatura da mistura da reação é controlada até a temperatura desejada da reação. O uso de uma combinação do primeiro iniciador e de uma pequena quantidade do segundo iniciador desde o início permite um 10 rápido aquecimento e início da polimerização, pois estes iniciadores já irão (parcialmente) se decompor durante o aquecimento da mistura de polimerização. Quando a mistura de polimerização atinge a temperatura de polimerização, o restante do peróxido pode ser dosado à mistura para controlar 15 ainda mais a taxa de polimerização. Preferencialmente, a dosagem é contínua, de preferência a uma taxa variável, pois isto permite o controle mais acurado da taxa de polimerização e um rendimento térmico constante de polimerização. A combinação do primeiro e do segundo iniciador garante a mais 20 alta eficiência do iniciador e rendimento espaço-tempo do reator. Isto é particularmente importante para reatores comerciais. Portanto o processo de polimerização de acordo com a invenção é de preferência realizado em reatores de 15 m<sup>3</sup> ou maiores.

25 Em uma outra modalidade preferida, a mistura da reação é formulada ou próxima à temperatura de polimerização. Neste processo, aqui a seguir denominado processo de partida morna, não é necessário adicionar uma certa quantidade do segundo iniciador na partida enquanto o restante é dosado com 30 o tempo. No entanto, também neste processo de partida morna pode ser vantajoso adicionar até 30% em peso/peso, de preferência até 20% em peso/peso, mais preferivelmente ainda até 10% em peso/peso, do segundo iniciador imediatamente após

a formação da mistura da reação, o restante sendo dosado com o tempo. Se for usado este procedimento, o segundo iniciador de preferência é adicionado como o último ingrediente. Este procedimento é particularmente preferido se estiver presente 5 uma certa quantidade de inibidor de polimerização (uma espécie de aprisionamento de radical) na mistura da reação. Se estiver presente um agente de expulsão de radical, por exemplo, porque este é introduzido com o monômero em que ele é tipicamente usado como um estabilizador, o peróxido 10 inicialmente dosado irá reagir com o dito agente de expulsão, evitando desse modo um início retardado da polimerização.

Além disso é preferível que estejam presentes duas etapas no processo depois que foi atingida a temperatura de polimerização. Em uma primeira etapa com uma duração de até 15 90 minutos, de preferência até 60 minutos e mais preferivelmente até 45 minutos e com uma duração mínima de 1 minuto, de preferência de 5 minutos, mais preferivelmente de 10 minutos, de desde 1 até 60% em peso/peso, de preferência desde 5 até 40% em peso/peso, de todo o segundo iniciador é 20 dosado, tal que a capacidade de resfriamento desejada, de preferência uma máxima, mais preferivelmente a capacidade de resfriamento máxima que é aceitável de um ponto de vista da segurança, é alcançada no final desta etapa de dosagem. Então, em uma segunda etapa, o iniciador restante é dosado 25 (adicionado com o tempo) em uma quantidade e a uma taxa para controlar a polimerização de uma maneira tal que pelo menos 92, de preferência pelo menos 96, mais preferivelmente pelo menos 98% da capacidade de resfriamento máxima são usados durante pelo menos um período de tempo em que pelo menos 10% 30 em peso, de preferência 20% em peso/peso, mais preferivelmente pelo menos 30% em peso/peso, mais preferivelmente pelo menos 40% em peso/peso do monômero são polimerizados. Tipicamente, isto significa que é usada uma

taxa de dosagem variável na segunda etapa.

A quantidade total do primeiro e do segundo iniciador a ser usado em um processo de acordo com a invenção está dentro da faixa convencionalmente usada em processos de 5 polimerização. Tipicamente, desde é usado desde 0,01 até 1% em peso/peso de iniciador, mais especificamente 0,01-0,5% em peso/peso, baseado no peso do (s) monômero(s) a ser(em) polimerizado(s).

A parte do segundo iniciador que é dosada para o 10 reator pode estar na forma pura ou, de preferência, na forma de uma solução ou uma dispersão diluída (tal como uma suspensão ou emulsão). Podem ser usados um ou mais solventes adequados para diluir o iniciador. Preferencialmente, tais solventes são facilmente removidos durante as etapas de 15 processamento do polímero após o processo de polimerização (tais como álcoois), ou eles são de uma natureza tal que ele é aceitável para deixá-los como um resíduo no polímero final. Além disso, pode ser vantajoso, porém não é necessariamente requerido que tais solventes não afetem adversamente a 20 estabilidade térmica do iniciador ali dissolvido, como pode ser verificado por análise da temperatura da meia-vida do iniciador no dito solvente. Um exemplo de um solvente adequado é o isododecano. Se for dosado um iniciador de dispersão, então a dispersão pode ser ou do próprio iniciador 25 ou de uma solução do iniciador, de preferência nos ditos solventes adequados . preferencialmente, a dispersão é uma dispersão aquosa. Preferivelmente, o iniciador é dosado em uma concentração de 0,1 até 60% em peso/peso, mais preferivelmente 0,5 a 25% em peso/peso, mais preferivelmente 30 2 a 15% em peso/peso. As soluções ou as dispersões mais diluídas de iniciador garantem rápida misturação do peróxido e da mistura de polimerização, o que leva a um uso mais eficiente do peróxido.

Pode ser vantajoso dosar o segundo iniciador juntamente com um colóide protetor.

Para melhorar o rendimento de espaço-tempo do processo de polimerização, é vantajoso dosar pelo menos parte 5 do segundo iniciador durante a fase do processo após o início da queda de pressão e/ou durante a queda de pressão, em que a pressão cai até o esgotamento do monômero. Pelo termo "após o início da queda de pressão e/ou durante a queda de pressão" entende-se o tempo durante o qual cai a pressão no reator de 10 polimerização, inclusive os 30 minutos, de preferência 20 minutos, mais preferivelmente 10 minutos e mais preferivelmente ainda 5 minutos, antes de ser observada realmente a queda de pressão. Tipicamente, diz-se que ocorreu a queda de pressão quando a pressão for 20 kPa (0,2 bar), de 15 preferência 10 kPa (0,1 bar), menor do que a pressão (extrapolada linearmente) durante a parte anterior da polimerização. O segundo iniciador que é adicionado após o início da queda de pressão e/ou durante a queda de pressão de preferência tem uma meia-vida menor do que 1 hora à 20 temperatura de polimerização, pois então uma quantidade residual relativamente pequena do iniciador irá permanecer no polímero formado. Para se reduzir ainda mais a quantidade residual, é preferível adicionar segundos iniciadores extremamente rápido que tenham uma meia-vida menor do que 25 0,05 hora à temperatura de polimerização. No entanto, também pode ser empregado um iniciador mais lento. Naquele caso pode ser preferível adicionar um agente de expulsão que seja capaz de neutralizar ou de destruir o iniciador residual em qualquer etapa subsequente até uma extensão tal que seja 30 aceitável a quantidade residual do iniciador no polímero. É também considerado adicionar um agente de expulsão quando são usados peróxidos rápidos e/ou extremamente rápidos.

Preferencialmente, a dosagem pode ser efetuada em

qualquer ponto de entrada adequado para o reator. Se for adicionada água durante o processo de polimerização, por exemplo, para compensar o encolhimento do conteúdo do reator em virtude da reação de polimerização, pode ser vantajoso 5 usar a linha através da qual esta água é dosada para também dosar o iniciador. É observado que se a formação do iniciador for suficientemente rápida, pode-se dosar as matérias-primas para o dito iniciador em tubulação ou em recipientes de retenção, dos quais o iniciador é então alimentado na mistura 10 de polimerização.

Alternativamente, porém menos desejável, há o processo em que as matérias-primas são adicionadas à mistura de polimerização. Em todos os casos pode ser vantajoso adicionar o equipamento de agitação e/ou trocadores de calor 15 às linhas de alimentação para otimizar a eficiência.

É observado que, em consequência do uso do primeiro iniciador mais estável, não é preferível conduzir o presente processo tal que 80% ou mais de todo o monômero seja polimerizado dentro de um período de 2 horas. Com períodos de 20 tempo de polimerização tão curtos a quantidade de primeiro iniciador residual seria demasiadamente alta.

O processo de polimerização pode ser conduzido seja como um processo em massa em que a mistura da reação é predominantemente monômero ou como um processo em suspensão 25 em que a mistura da reação tipicamente é uma suspensão de monômero em água ou como um processo em emulsão ou em micro-emulsão em que o monômero tipicamente é emulsificado em água. Preferencialmente, o presente processo é um processo em massa, em suspensão ou em emulsão. Mais preferivelmente ele é 30 processo de polimerização em suspensão. Mais preferivelmente ainda ele é processo de suspensão em batelada. Nestes processos terão de ser usados os aditivos habituais. Por exemplo, se o monômero estiver presente na forma de uma

suspensão em água, podem estar presentes os aditivos habituais tais como tensoativos, colóide (s) protetor (es), agente (s) antiformação de sujeira, agentes tamponadores de pH etc. Dependendo do tipo de polímero desejado, cada um dos 5 processos mencionados acima pode ser preferido.

Um ou mais colóides protetores podem ser usados no processo da invenção. Exemplos de colóides protetores adequados são os colóides protetores tais como álcoois polivinílicos (PVAs), que podem, por exemplo, ser acetatos de 10 polivinila (parcialmente) saponificados com um grau de hidrólise de pelo menos 40%, mais preferivelmente 60% e mais preferivelmente ainda 62% e um grau de hidrólise de no máximo 90%, mais preferivelmente 85% e mais preferivelmente ainda 80%. Se, por exemplo, forem empregados dois PVAs, ambos os 15 PVAs podem ter um grau de hidrólise similar. Pode também ser considerado que os dois PVAs têm um grau de hidrólise diferente. Um primeiro PVA pode ter um grau de hidrólise como descrito acima. Um segundo PVA pode ter um grau de hidrólise de pelo menos 10%, mais preferivelmente 20% e mais 20 preferivelmente ainda 30% e um grau de hidrólise de no máximo 80%, mais preferivelmente 70% e mais preferivelmente ainda 60%. Se for usado mais do que um PVA, o grau de hidrólise indicado geralmente é o grau de hidrólise médio em peso dos produtos usados. Embora os ditos PVAs sejam os colóides 25 protetores preferidos para os processos de acordo com a invenção, também é possível usar outros colóides protetores convencionais tais como produtos celulósicos, polímeros solúveis em água, agentes emulsificantes solúveis em óleo ou agentes emulsificantes solúveis em água. Exemplos de tais 30 produtos celulósicos são metil celulose, etil celulose, hidroxietil celulose, hidroxipropil celulose e hidroxipropil metil celulose. Exemplos de polímeros solúveis em água são o ácido poliacrílico, a gelatina, os copolímeros do ácido

estireno maléico e a polivinil pirrolidona. Os agentes emulsificantes solúveis em óleo são, por exemplo, o monolaurato de sorbitano, o trioleato de sorbitano, o monoestearato de sorbitano, o triestearato de glicerina e os 5 copolímeros em bloco de óxido de etileno - óxido de propileno. Exemplos de agentes emulsificantes solúveis em água são o monolaurato de polioxietileno sorbitan, o oleato de polioxietileno glicerina e o laurato de sódio. É também considerado o emprego de uma combinação de dois ou mais dos 10 colóides protetores acima.

O colóide protetor pode estar em uma forma pura ou ser diluído em um solvente apropriado, que, no caso de PVA de preferência é água ou uma mistura de água e um álcool. As soluções aquosas podem conter pelo menos 0,05% de PVA em 15 peso, mais preferivelmente pelo menos 0,5% em peso e mais preferivelmente ainda pelo menos 1% em peso e, no máximo, 40% de PVA em peso, mais preferivelmente no máximo 20% em peso e, mais preferivelmente ainda, no máximo 10% em peso. Se assim desejado, a quantidade de PVA na solução que é realmente 20 misturada na mistura da reação pode ser até mesmo inferior, por exemplo, quando uma solução aquosa de colóide protetor como apresentada acima for alimentada ao reator juntamente com água adicional que é alimentada à mistura da reação.

A quantidade de colóide protetor a ser usado no 25 processo de acordo com a invenção está dentro das faixas mais baixas como convencionalmente usadas em processos de polimerização. Tipicamente, esta faixa tem um limite inferior de 0,01% em peso de colóide protetor e mais preferivelmente 0,02% em peso e um limite superior de 1% em peso de colóide 30 protetor, de preferência 0,3% em peso e mais preferivelmente ainda 0,15% em peso, com base no peso do (s) monômero (s) a ser (em) polimerizado (s) são usados. Quando se diz que o colóide protetor e o iniciador são adicionados ao mesmo

tempo, significa incluir não apenas processos em que o iniciador e o colóide protetor são adicionados simultaneamente ou em conjunto, mas também processos em que o iniciador e o colóide protetor são adicionados ou dosados em 5 uma maneira alternativa ou sequencialmente em ordem desordenada à temperatura de polimerização (cada uma sendo dosada pelo menos duas vezes). Além disso, está abrangido no processo da presente invenção a dosagem de pelo menos parte do colóide um instante antes da queda de pressão.

10                  Após a polimerização, o (co) polímero (ou a resina) resultante será processado (a) como é comum na técnica. Os polímeros obtidos por uma polimerização em suspensão de acordo com a invenção, por exemplo, serão submetidos às etapas habituais de secagem e de seleção. A resina resultante 15 de preferência é caracterizada pelo fato de que contém menos do que 50 ppm de peróxido residual, mais preferivelmente menos do que 40 ppm e mais preferivelmente ainda, menos do que 25 ppm de peróxido, imediatamente após a secagem durante 1 hora a 60 °C e peneiração. Foi verificado que a resina 20 exibe excelente estabilidade térmica como medida com uma estufa de testagem Metrastat ® PSD260 de acordo com o método ISO 182-2 (1990 E). A estabilidade melhorada ao calor provou que a resina descorava muito pouco quando submetida a etapas de processamento no estado fundido, por exemplo, para formar 25 artigos moldados.

#### Experimental

Foram realizados experimentos de acordo com um processo de polimerização em suspensão padrão, que usa um reator de Buchi de 10 litros dotado de uma chicana; três 30 agitadores de lâmina plana a três níveis, um transdutor de pressão, uma linha de alimentação de monômero de cloreto de vinila (VCM), uma linha de purga de nitrogênio, uma linha de alimentação de peróxido e um ponto de injeção de peróxido. O

reator é carregado com 4700 g de água desmineralizada; 40,2 g de uma solução a 5% de Alcotex ® B72 (acetato de polivinila / álcool) em água desmineralizada e pressurizado com nitrogênio até 1,5 MPa(15 bar). Se não forem observados vazamentos, o reator é evacuado durante 5 minutos a 75 hPa (75 mbar) (mantendo-se agitação) para remover o ar e subsequentemente carregado com 2870 g de VCM (origem: Akzo Nobel Salt & Base), seguido por aquecimento do reator até a temperatura de polimerização desejada de 57°C em 30 - 60 minutos. Após atingir uma temperatura estável, o peróxido inicial é dosado pelo ponto de injeção dentro de 1 minuto, pela linha de alimentação do peróxido durante o processo de polimerização ou por ambos, o que for necessário. A dosagem do peróxido (muito) rapidamente através da linha de alimentação foi feita de uma maneira tal que a taxa máxima (isto é, 33%/hora) foi alcançada em 0,5 - 0,65 hora. A capacidade de resfriamento foi limitada a um valor correspondente à taxa de polimerização máxima de aproximadamente 33%/hora (o máximo do experimento de referência). A polimerização foi interrompida quando foi atingida uma queda de pressão de 0,2 MPa (2 bar), por resfriamento do reator e de gaseificação do reator. Após a remoção do VCM residual por evacuação, o polímero foi obtido por filtração, lavagem e secagem. Quando uma dispersão aquosa do segundo iniciador for dosada durante o processo, o volume esperado dosado é subtraído da quantidade de água adicionada no início, de modo que a quantidade total de água será (mais ou menos) a mesma no final da reação.

#### Experimentos 1 e 2 e Exemplos Comparativos A e B

Usando-se a montagem experimental como descrita, foi usado, como o primeiro iniciador, um iniciador convencional (Trigonox ® EHP, Di(2-ethylhexil)peroxidcarbonato, origem: Akzo Nobel). No Exemplo Comparativo A este iniciador foi usado como o único iniciador

e foi verificado que o uso de 656 ppm era da quantidade máxima que podia ser usada em que a mistura da reação mantinha a temperatura da reação desejada de 57°C. No Exemplo Comparativo B esta quantidade máxima do iniciador inicial foi 5 combinada com uma quantidade adicional do segundo iniciador.

Nos Exemplos 1 e 2, foi usado menos do que a quantidade máxima do primeiro iniciador em combinação com uma dispersão aquosa de um segundo iniciador, Trigonox ® 187 (diisobutiril peróxido) da Akzo Nobel. A diferença da 10 temperatura máxima que foi observada e a temperatura preestabelecida de 57°C foi apresentada na tabela como aumento de T.

A quantidade de polímero como obtida é apresentada como o rendimento em relação ao monômero (rendimento). A 15 tabela também apresenta algumas propriedades do polímero resultante. Psd é o tamanho médio da partícula e DOP é uma medida para a porosidade do polímero. O período de tempo até a queda de pressão (CPT) assim como o período de tempo até que a pressão atmosférica caisse até um valor de dois bars 20 abaixo da pressão no inicio da queda de pressão também é relatado como uma medida da taxa de polimerização.

| Experimento | Tx EHP (ppm) | Tx 187 (ppm) | T INCR (°C) | Rendimento (%) | Psd (μm) | DOP (%) | CPT (min) | Tempo até -2 bar |
|-------------|--------------|--------------|-------------|----------------|----------|---------|-----------|------------------|
| A           | 656          | 0            | 0           | 83,4           | 155,3    | 25,9    | 197       | 226              |
| B           | 656          | 310          | 6,0         | 89,1           | 154,8    | 24,8    | 139       | 170              |
| 1           | 500          | 410          | 0,8         | 86             | 153,6    | 25,5    | 146       | 177              |
| 2           | 400          | 450          | 0           | 83,6           | 161,1    | 25,5    | 154       | 184              |

Por estes resultados segue-se que podem ser atingidas taxas de polimerização muito mais altas sem que se observe uma queda da temperatura da mistura da reação, quando 25 comparado com processos convencionais.

O PVC resultante dos Experimentos 1 e 2 tinha boas propriedades organolépticas.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA POLIMERIZAR UM OU MAIS MONÔMEROS, em que, no máximo, 90 por cento em mol da quantidade utilizável de forma segura de um primeiro iniciador é usada e 5 um segundo iniciador, que tem uma meia-vida de 0,0001 hora a 1,0 horas à temperatura de polimerização, e que é menos estável à temperatura do que o referido primeiro iniciador, está a ser dosado, caracterizado em que a dosagem do segundo iniciador pelo menos parcialmente, desde o início da 10 polimerização até 10% do monômero (s), foi polimerizado, numa quantidade, e preferivelmente a uma taxa variável, de tal modo que pelo menos 92% da capacidade máxima de arrefecimento é utilizado durante pelo menos um período de tempo em que pelo menos 10 por cento em peso do monômero é polimerizado.

15 2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado em que os monômeros compreendem cloreto de vinila.

20 3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado em que o processo é um processo de polimerização em suspensão, preferivelmente, um processo de polimerização em suspensão em batelada.

25 4. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado em que o segundo iniciador, é também adicionado de forma intermitente, após o início da queda de pressão e/ou durante a queda de pressão.

30 5. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado em que o segundo iniciador, é também adicionado de forma contínua, após o início da queda de pressão e/ou durante a queda de pressão.

6. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado em que um colóide de proteção é adicionado durante o processo de polimerização.

7. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das

reivindicações de 1 a 6, caracterizado em que o referido primeiro iniciador tem uma meia-vida de 0,1 horas a 10 horas à temperatura de polimerização e o iniciador menos estável à temperatura tem uma meia-vida de 0,0001 hora a 1,0 horas à referida temperatura.

8. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado em que a quantidade do segundo iniciador que é utilizada é de pelo menos 0,01% em peso, com base no peso do monômero que é polimerizado.

9. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado em que a quantidade total do primeiro e segundo iniciador é de 0,01 a 1% peso/peso, baseado no peso do monômero que é polimerizado.

10. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado em que o reator de polimerização tem um volume de 15 m<sup>3</sup> ou mais.

RESUMO

"PROCESSO PARA POLIMERIZAR UM OU MAIS MONÔMEROS"

A presente invenção refere-se a um processo para polimerizar um ou mais monômeros em que são usados, no 5 máximo, 90% em peso/peso de uma quantidade que pode ser usada com segurança de um primeiro iniciador e um segundo iniciador é dosado pelo menos após o início da polimerização, em uma quantidade tal que seja usada essencialmente a inteira capacidade de resfriamento do reator de polimerização, 10 resultando em um processo eficiente quanto ao custo para a obtenção de polímeros, particularmente de polímeros que compreendam cloreto de vinila polimerizado.