



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

(11) PI 0709144-3 B1

(22) Data do Depósito: 20/03/2007

(45) Data de Concessão: 13/03/2018



* B R P I 0 7 0 9 1 4 4 B 1 *

(54) Título: PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO

(51) Int.Cl.: C08F 14/06; C08F 2/08; C08K 5/14

(30) Prioridade Unionista: 24/03/2006 EP 06 111682.8, 31/03/2006 US 60/787,528

(73) Titular(es): AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.

(72) Inventor(es): CAROLINA ANNA MARIA CHRISTINA DIRIX; JOHANNES JACOBUS THEODORUS DE JONG; LAMBERTUS MEULENBRUGGE; KOEN ANTOON KORNELIS VANDUFFEL

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO**".

A presente invenção refere-se a um processo para polimerização em suspensão de cloreto de vinila e, opcionalmente, de um ou mais comômeros.

O cloreto de vinila, normalmente, é polimerizado através de um processo de polimerização a granel, um processo de polimerização em solução, um processo de polimerização em emulsão ou um processo de polimerização em suspensão. Em um processo de polimerização a granel, a porção líquida da mistura reacional contém, predominantemente, monômeros. O polímero resultante estará presente na mistura reacional na forma de partículas sólidas suspensas no monômero líquido.

Em um processo em suspensão, a porção líquida da mistura reacional é uma suspensão do monômero em água. A polimerização ocorre nas gotas de monômero em suspensão. Para esse processo, é selecionado um iniciador que é fracamente solúvel na fase aquosa ou, pelo menos, preferencialmente solúvel na fase do monômero.

Em um processo de polimerização em emulsão, a polimerização ocorre na fase aquosa, formando partículas de polímero a partir do monômero dissolvido naquela fase. As gotas de monômero também estão presentes, mas, essencialmente, não ocorre nenhuma polimerização nessas gotas de monômero. Um iniciador substancialmente solúvel em água e insolúvel em monômero é necessário para esse processo.

O processo de polimerização em suspensão é normalmente preferido em relação ao processo de polimerização a granel, pelo fato de que pode ser obtida uma melhor transferência de calor e uma conversão mais alta na polimerização em suspensão. A desvantagem dos processos de polimerização em solução é que os mesmos requerem a remoção do solvente do polímero. A desvantagem dos processos de polimerização em emulsão é que os mesmos requerem grandes quantidades de tensoativos. Além disso, a polimerização em emulsão de cloreto de vinila, geralmente, resulta em di-

ferentes propriedades de PVC, diferentes dos outros tipos de processos de polimerização.

Comparado a outros tipos de processos de polimerização, o desenvolvimento de um processo de polimerização em suspensão não é contínuo. Em particular, se o iniciador for dosado para o reator na temperatura reacional, serão facilmente formados os "géis" ou "olhos de peixe", no caso do iniciador apresentar uma baixa solubilidade em água. Nesse caso, o iniciador não é distribuído uniformemente sobre as gotas do monômero dentro do tempo necessário para formar uma significativa quantidade de radicais.

Um processo contínuo para a polimerização em suspensão de cloreto de vinila é descrito na Patente US N°. 3.004.013. Este processo do estado da técnica utiliza dois reatores agitados. O monômero de cloreto de vinila, peróxido de lauroíla, álcool polivinílico e água são adicionados ao primeiro reator, onde ocorre uma parte da reação de polimerização. No segundo reator, a reação é continuada e completada. A temperatura de polimerização usada é de 50°C.

A desvantagem desse processo do estado da técnica é que mesmo que praticamente todo o peróxido usado se concentre no produto final ou – se um suficiente tempo médio de residência no sistema for escolhido para se obter um baixo nível de peróxido residual – o nível de peróxido e, em consequência, a velocidade de conversão no segundo reator, será bastante baixa. Esta última torna o processo economicamente não-atrativo.

O documento de patente WO 03/054040 descreve um processo para polimerizar cloreto de vinila e, opcionalmente, outros monômeros, usando um ou mais iniciadores, em que um iniciador orgânico com um tempo de meia-vida de 0,0001 hora a 0,050 hora, sob a temperatura de polimerização, é dosado na mistura de polimerização. Esse documento sugere conduzir a polimerização de uma maneira (semi)contínua, mediante uso de um reator contínuo tubular, com adição do iniciador em diversos pontos de adição no reator, de modo que a velocidade de polimerização seja adequada até o próximo ponto de injeção. Esse processo exige uma multiplicidade de pontos de controle e pontos de adição, sendo, portanto, bastante complicado.

Os processos de polimerização (semi)contínuos são também descritos na Patente US N°. 4.424.301. Essa referência descreve um processo de polimerização de múltiplos estágios, em que é feito uso de reatores tubulares, tendo uma proporção de comprimento para diâmetro de, pelo menos, 4. O processo de polimerização da Patente US N°. 4.424.301 é conduzido em um modo de fluxo intercalado, o que significa que o nível de conversão é dependente da posição no(s) reator(es) tubular(es) e aumenta na medida em que a mistura de reagentes prossegue no reator tubular. A desvantagem dos reatores tubulares é que os mesmos são de difícil limpeza e as operações de agitação em um reator tubular são bastante complicadas. Entretanto, é requerida uma mistura dinâmica (agitação), pelo menos, durante a conversão dos primeiros 20-50% de monômero adicionado, para se obter um polímero com as desejadas propriedades, como, por exemplo, uma satisfatória distribuição do tamanho das partículas. A incrustação da parede do reator ocorre facilmente durante os primeiros 20-50% de conversão, apesar dos especiais tratamentos, como, por exemplo a aplicação de agentes anti-incrustantes.

Constitui um objetivo da presente invenção proporcionar um aperfeiçoado processo para (co)polimerização de cloreto de vinila.

Esse objetivo é alcançado mediante um processo de polimerização que compreende as etapas de:

(a) reagir uma suspensão aquosa contendo iniciador, cloreto de vinila e, opcionalmente, um ou mais comonômeros em um reator tanque agitado de operação contínua; e

(b) reagir ainda a suspensão resultante em, pelo menos, um segundo reator;

em que o nível de conversão do cloreto de vinila no reator tanque agitado de operação contínua da etapa (a) é de 10 a 60% em peso.

O processo da invenção e, em particular, o nível de conversão no reator tanque agitado de operação contínua (CSTR) permite a produção de cloreto de polivinila ou um copolímero do mesmo, com um valor de K mais alto, comparado ao dos polímeros obtidos por meio de processos con-

vencionais, operados na mesma temperatura média de polimerização. Portanto, o processo pode ser conduzido a uma temperatura mais alta, fazendo com que a velocidade de reação da polimerização seja mais alta e a capacidade das instalações de produção seja aumentada. Uma adicional vantagem

5 é o reduzido consumo do iniciador, comparado ao de outros processos, em que o mesmo nível de conversão é obtido usando o mesmo tempo de residência/tempo de batelada. Na partida da reação de polimerização, isto é, em baixos níveis de conversão, o consumo do iniciador é consideravelmente mais alto do que quando a reação de polimerização é conduzida em modo

10 contínuo em um determinado nível de conversão. No processo da invenção, essa partida é apenas conduzida uma vez, enquanto que processos conduzidos no modo tipo batelada têm a partida a cada instante em que uma nova batelada é iniciada, o que faz com que o consumo do iniciador seja significativamente inferior em um processo contínuo. Além disso, os processos con-

15 tínuos em que parte da reação de polimerização é conduzida em níveis de conversão abaixo de 10% em peso consomem mais iniciador do que os processos contínuos conduzidos nos níveis de conversão da presente invenção. Esse, por exemplo, é o caso dos processos descritos na Patente US N°. 4.424.301.

20 Uma adicional vantagem do presente processo é que uma adicional capacidade de resfriamento pode ser obtida a partir da adição de uma alimentação, por exemplo, a partir do primeiro reator CSTR, tendo uma temperatura inferior que a temperatura de polimerização no reator subsequente. Isso permite uma velocidade de polimerização mais alta no reator seguinte e

25 um aumento na capacidade global de produção.

No contexto da presente invenção, o termo "nível de conversão" ou "nível de conversão do cloreto de vinila", refere-se à proporção em peso da quantidade de polímero para a quantidade de polímero e monômero de cloreto de vinila. Se estiverem presentes os comonômeros, o nível de con-

30 versão refere-se à proporção em peso da quantidade de copolímero para a quantidade total de cloreto de vinila, comonômero(s) e copolímero. O nível de conversão é expresso em percentual em peso ou % em peso. Os níveis

de conversão podem ser determinados usando balanço térmico sobre o sistema ou mediante retirada de amostras da suspensão aquosa do reator, seguido de análise gravimétrica.

No processo da presente invenção, o nível de conversão no reator CSTR é, geralmente, de pelo menos 10% em peso, preferivelmente, de pelo menos 15% em peso e mais preferivelmente, de pelo menos 20% em peso, no máximo, de 60% em peso, preferivelmente, no máximo, de 50% em peso e, mais preferivelmente, no máximo, de 40% em peso. O monômero adicional é depois polimerizado no(s) reator(es) a jusante do primeiro reator.

O nível de conversão no primeiro CSTR é o nível de conversão em estado uniforme durante a operação contínua do CSTR, o que significa que a velocidade de adição escolhida do(s) comonômero(s), do iniciador e, opcionalmente, de outros ingredientes para o CSTR e a escolhida velocidade de remoção da suspensão aquosa do CSTR resulta em um nível de conversão desejado do(s) comonômero(s) no CSTR.

Em uma modalidade da presente invenção, o processo usa, pelo menos, dois reatores tanque agitados de operação contínua (CSTRs) conectados em série, em que uma suspensão aquosa compreendendo um iniciador, cloreto de vinila e, opcionalmente, um ou mais comonômeros, é parcialmente reagida em um primeiro CSTR e a suspensão resultante é alimentada através de pelo menos um CSTR a jusante, e em que pelo menos um iniciador com tempo de meia-vida de 0,0001 hora a 1,0 hora, preferivelmente, pelo menos um iniciador com um tempo de meia-vida de 0,0001 a meia-hora, na temperatura de polimerização é dosado para cada CSTR a jusante do primeiro reator ou para, pelo menos, um dos CSTRs a jusante do primeiro reator.

Essa modalidade proporciona um processo em que a quantidade de peróxido restante no produto final é relativamente baixa e que não apresenta as desvantagens associadas aos reatores agitados tubulares. Além disso, a maior parte da capacidade de resfriamento dos reatores pode ser utilizada, resultando em satisfatória economia.

O segundo reator pode ser qualquer reator conhecido na técnica.

ca. Geralmente, esse segundo reator é adequado para a produção contínua de polímeros, em conformidade com a invenção. Exemplos de adequados reatores incluem um reator tanque agitado de operação contínua e um reator tubular. Um segundo reator tanque agitado de operação contínua é preferido.

Os diversos reatores usados no processo podem apresentar o mesmo tamanho ou podem ser de tamanhos diferentes. O tamanho do reator pode ser determinado pelo desejado nível de conversão e/ou produtividade no dito reator, o que permite posterior otimização do presente processo.

Se o segundo reator for do tipo CSTR, a suspensão é transportada do primeiro CSTR para uma entrada de um segundo CSTR e, após isso, opcionalmente, através de adicionais reatores, todos conectados em série. Esse transporte pode ser executado usando uma bomba de alimentação ou mediante uso de diferença de pressão entre os reatores. Uma diferença de pressão sobre a linha de transporte de um reator para o seguinte irá resultar, automaticamente, quando o reator a jusante for totalmente enchido com líquido, desde que seja utilizada uma bomba de alimentação a montante do reator, a qual excede a pressão de vapor (mais alta). É também possível operar um ou mais reatores que não estejam completamente cheios. Em tais casos, outras fontes capazes de criar uma diferença de pressão entre os reatores pode ser usada. Uma diferença de pressão é criada se a temperatura da suspensão em um reator diferir da temperatura no seguinte ou em níveis mais altos de conversão quando ocorre uma queda de pressão. Os reatores em série, preferivelmente, contêm de 2-5 CSTRs.

Alternativamente ou adicionalmente, o transporte da suspensão de um reator para o seguinte é facilitado por meio de bombas de transporte. Em uma modalidade adicional, o transporte é controlado por meio de válvulas que reagem aos níveis da suspensão no reator ou através de válvulas de alívio de pressão.

É também contemplado que a alimentação de saída de um reator, em particular, o CSTR da etapa (a) do processo, é utilizada para o su-

primento de dois ou mais reatores que podem ser posicionados relativamente entre si, em paralelo ou seqüencialmente. É também contemplado que o último reator na seqüência de reatores é um reator tipo batelada. Em tal caso, o(s) reator(es) precedente(s) serve(m) para encher o reator tipo batelada.

- 5 No reator tipo batelada, a polimerização prossegue e nele é terminada.

No processo de acordo com a invenção, água, iniciador, monômero de cloreto de vinila (VCM) e, opcionalmente, comonômero(s), são continuamente alimentados a um primeiro CSTR. Se desejado, aditivos convencionais para polimerização em suspensão podem também ser alimentados a esse CSTR, tais como, tensoativos, colóides protetores, agentes antiincrustantes e tampões de pH. Os agentes antiincrustantes podem também ser aplicados nos reatores antes da partida do processo.

10

Os ingredientes podem ser alimentados ao primeiro CSTR individualmente. Alternativamente, dois ou mais dos ingredientes podem ser misturados em um pré-reator, após o que a mistura resultante é alimentada ao primeiro CSTR. É também possível pré-carregar os ingredientes em um ou mais dos reatores, antes da partida do processo.

15

Baseado no peso total do monômero na suspensão, a concentração de VCM, preferivelmente, é de pelo menos 50% em peso, mais preferivelmente, pelo menos 80% em peso e, mais ainda preferivelmente, de cerca de 100% em peso.

20

Os comonômeros que podem ser usados são do tipo convencional e incluem cloreto de vinilideno, acetato de vinila, etileno, propileno, acrilonitrila, estireno e (met)acrilatos. Conforme é conhecido na técnica, a temperatura de polimerização desses processos determina, de modo acentuado, o peso molecular (normalmente referido como valor de K) do (co)polímero resultante.

25

O iniciador alimentado ao primeiro CSTR pode ser qualquer iniciador adequado para a polimerização do cloreto de vinila. Preferivelmente, esse iniciador possui um tempo de meia-vida de 0,0001 a 1,0 hora na temperatura reacional, embora seja também possível a adição de um ou mais iniciadores com um maior tempo de meia-vida a esse primeiro CSTR. Prefe-

30

5 rivelmente, o iniciador possui um tempo de meia-vida de 0,0001 a meia-hora na temperatura reacional. É também contemplado o uso de uma combinação de dois ou mais iniciadores, com pelo menos um iniciador tendo um tempo de meia-vida de 0,0001 a 1,0 hora, preferivelmente, de 0,0001 a meia-hora, na temperatura reacional.

A quantidade de iniciador dosado para o primeiro CSTR, preferivelmente, é de 50-2000 ppm, baseada na vazão total de massa do monômero que entra nesse reator.

10 Um reator tanque agitado de operação contínua (ou CSTR) é definido como um reator no formato de tanque, equipado com alguns meios de agitação (por exemplo, um dispositivo agitador), dentro do qual os reagentes e, opcionalmente, outros componentes são introduzidos e a partir do qual a mistura reagida resultante é continuamente e/ou de forma intermitente retirada, desde que o CSTR não seja operado sob condições de fluxo intercaladas. O termo condições de fluxo intercaladas significa que o processo é
15 conduzido em um reator com um número de Peclet acima de 50, similarmen- te aos processos conduzidos em reatores tubulares, conforme descrito na Patente US N°. 4.424.301. Preferivelmente, o CSTR é operado com um número de Peclet abaixo de 20, mais preferivelmente, o número de Peclet é
20 abaixo de 10, mais preferivelmente, o número de Peclet é abaixo de 5 e, mais ainda preferivelmente, o número de Peclet é abaixo de 2. O número de Peclet é bem conhecido e aplicado na técnica, sendo explicado, por exemplo, por S.M. Walas, na "Seção 23: Chemical Reactors", da publicação "Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7ª. Edição, McGraw-Hill, 1997.

25 Em uma modalidade, a corrente de ingredientes pode ser introduzida e/ou retirada com variadas vazões. Isso pode resultar em variados níveis de líquido do CSTR durante o processo. É desejado que o nível de líquido em um CSTR no período entre (i) o enchimento inicial desse CSTR no início do processo contínuo e (ii) o final do processo contínuo, não se modifique por
30 mais que um fator de 4, mais preferivelmente, por não mais que um fator de 2, mais preferivelmente, por não mais que 30%, em relação ao tempo do nível médio de líquido daquele CSTR durante o processo contínuo.

Se desejado, os CSTRs podem incluir quaisquer aspectos geométricos bem conhecidos dos reatores de PVC tipo batelada, tais como, as chicanas resfriadas. Além disso, os CSTRs segmentados contendo diversas zonas de mistura podem ser usados. Essas zonas de mistura podem ser criadas mediante uso de rotores de múltiplos estágios de bombeamento radial.

Antes da introdução em um CSTR, a(s) alimentação(ões) dosada(s) para o dito CSTR – em particular, a(s) alimentação(ões) dosada(s) para o primeiro CSTR – é/são preferivelmente mantida(s) a uma temperatura abaixo da temperatura da suspensão em tal CSTR. Isso resulta no aumento de resfriamento do CSTR, dessa forma, permitindo uma velocidade de conversão mais alta no CSTR que opera na desejada temperatura. Mais preferivelmente, a(s) alimentação(ões) é/são mantida(s) a uma temperatura de, pelo menos, 10°C abaixo da temperatura da suspensão no CSTR. Ainda mais preferivelmente, a(s) alimentação(ões) é/são mantida(s) a uma temperatura de, pelo menos, 20°C abaixo da temperatura da suspensão no CSTR. Equipamentos de agitação e/ou trocadores de calor podem ser adicionados às linhas de alimentação e/ou tanques de dosagem, a fim de otimizar a eficiência.

A temperatura no primeiro CSTR, preferivelmente, varia de 40 a 75°C.

Se desejado, uma série de CSTRs pode ser acompanhada por um reator tubular. Preferivelmente, a temperatura média desse reator tubular é de, pelo menos, 1°C, mais preferivelmente, pelo menos, de 2°C, e mais ainda preferivelmente, pelo menos, de 3°C acima da temperatura do CSTR disposto mais a jusante. Isso fará com que o efeito do nível de peróxido residual no copolímero de cloreto de vinila resultante seja adicionalmente reduzido.

O calor da reação nesse reator tubular pode (parcialmente) ser usado para elevação da temperatura. Uma elevação de temperatura é também de utilidade para a etapa seguinte de desgaseificação da lama reacional.

Opcionalmente, a mudança de temperatura sobre a extensão do reator tubular pode ser controlada por meio de um meio de troca de calor que circula através da carcaça em volta do reator tubular. O reator tubular

pode apresentar o formato de uma bobina helicoidal submersa em um tanque, opcionalmente agitado, cheio do meio de toca de calor.

A temperatura no segundo reator a jusante do primeiro CSTR, em particular, do(s) adicional(is) CSTR(s) a jusante do primeiro CSTR, pode ser igual à temperatura do primeiro CSTR. Alternativamente, a temperatura no primeiro CSTR e no segundo reator, em particular, no(s) adicional(is) CSTR(s) pode ser diferente. Em uma modalidade, a temperatura em um CSTR a jusante é mais baixa, preferivelmente, pelo menos, de 2°C, mais preferivelmente, pelo menos, de 3°C, que a temperatura no CSTR anterior. Conforme explicado acima, isso irá resultar em uma diferença de pressão entre os reatores, dessa forma, facilitando o transporte da suspensão de um reator para o reator seguinte.

Em outra modalidade, a temperatura em um reator a jusante é mais alta, preferivelmente, pelo menos, de 3°C, mais preferivelmente, pelo menos, de 5°C, que a temperatura no reator anterior. Isso proporciona uma maior capacidade de resfriamento do reator a jusante, devido à alimentação de frio proveniente do reator a montante. Isso também reduz o tempo de meia-vida do iniciador no reator a jusante, dessa forma, reduzindo o nível de peróxido residual.

Opcionalmente, um trocador de calor está presente entre dois reatores, a fim de aumentar a capacidade de resfriamento do sistema global.

O iniciador usado no processo da invenção pode ser qualquer iniciador conhecido no segmento da técnica. Em uma modalidade da invenção, pelo menos, um iniciador com um tempo de meia-vida na temperatura de polimerização na faixa de 0,0001 hora a 1,0 hora é dosado para (qualquer um dos) reatores a jusante, em particular, o segundo reator. O tempo de meia-vida desse iniciador na temperatura de polimerização é, preferivelmente, de 0,0001 a meia-hora, mais preferivelmente, de 0,001 a 0,4 hora e, mais ainda preferivelmente, de 0,01 a 0,3 hora. No presente relatório descritivo, esses iniciadores são referidos como "iniciadores rápidos".

É também contemplado se ativar o peróxido dosado em um reator a montante, em um reator colocado mais a jusante, operado a uma tem-

peratura significativamente mais alta. Para tal fim, a temperatura em um reator a jusante é de, pelo menos, 5°C, preferivelmente, pelo menos, de 8°C e, mais ainda preferivelmente, pelo menos, de 10°C acima da temperatura do reator dentro do qual o iniciador foi dosado.

- 5 Adequados iniciadores são referidos abaixo. Os tempos de meia-vida dos iniciadores em diferentes temperaturas podem ser determinados por meio de estudos de decomposição térmica convencionais em monoclórobenzeno, como é bem conhecido no segmento da técnica (ver, por exemplo, a publicação "Initiators for high polymers", com código 10737, que
10 pode ser obtido da Akzo Nobel). O termo "tempo de meia-vida na temperatura de polimerização" no presente relatório descritivo refere-se ao tempo de meia-vida na temperatura da suspensão no reator que apresenta a temperatura mais alta, desde que essa temperatura não exceda a 75°C. Se a temperatura da suspensão não exceder a 75°C, o termo "tempo de meia-vida na
15 temperatura de polimerização" refere-se ao tempo de meia-vida à temperatura de 75°C. Assim, se forem usados três reatores no processo da invenção, e a temperatura da suspensão nesses reatores for, respectivamente, de 50°C, 55°C e 60°C, o tempo de meia-vida do iniciador rápido será, preferi-
20 velmente, entre 0,0001 e 1,0 hora, à temperatura de 60°C.

Iniciador	Temperatura (°C), na qual o tempo de meia-vida é:		
	0,01 h	0,05 h	0,3 h
Peróxido de diisobutila (Trigonox® 187)	78	63	48
Peroxipivalato de 1-(2-etilexanoilperoxi)-1,3-dimetilbutila (Trigonox® 267)	84	69	53
Peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutila (Trigonox® 423)	98	82	67
Peroxineodecanoato de terc-butila (Trigonox® 23)	106	90	74
Peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutila (Trigonox® 193)	96	80	64
Peroxineodecanoato de α -cumila (Trigonox® 99)	96	81	65
Peroxidicarbonato de di(4-terc-butilcicloexila) (Perkadox® 16)	102	88	73
Peroxineodecanoato de di(2-etilexila) (Trigonox® EHP)	104	89	73
Peroxineodecanoato de di(sec-butila) (Trigonox® SBP)	103	88	73

Embora os peróxidos orgânicos sejam os iniciadores preferidos no processo da invenção, os sistemas de iniciação redox podem também ser usados. Em tal caso, o agente redutor, o agente oxidante ou ambos, podem ser dosados em conformidade com a invenção. Ao invés de ser através da

5 temperatura, a velocidade de formação dos radicais livres para os sistemas redox é normalmente determinada pela velocidade de dosagem dos componentes e pelo tempo em que os componentes são misturados. Portanto, na determinação do tempo de meia-vida da temperatura de polimerização para os sistemas redox, um tempo requerido para a mistura dos componentes

10 deve ser computado. Para os sistemas redox, o tempo de meia-vida na temperatura de polimerização é o tempo de meia-vida conforme medido quando todos os componentes do sistema estão presentes, mais um tempo de mistura típico em um reator agitado tipo tanque de 0,01 hora. Entretanto, diante do fato de que os sistemas redox, tipicamente, contêm metais pesados e/ou

15 indesejados agentes redutores, os iniciadores da presente invenção, preferivelmente, não se incluem nos sistemas de iniciação redox.

Iniciadores rápidos preferidos incluem peróxido de diisobutirila, peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutila, peroximetoxiacetato de tetrametilbutila, peroximetoxiacetato de terc-amila e misturas dos mesmos. O

20 iniciador rápido mais preferido é o peróxido de diisobutirila. Embora menos preferido, é ainda possível se adicionar, além do iniciador rápido, um ou mais iniciadores com um tempo de meia-vida na temperatura de polimerização exterior à faixa de 0,0001-1,0 hora.

A quantidade total do iniciador a ser usado no processo de acordo com a invenção está dentro da faixa convencionalmente usada nos processos de polimerização. Tipicamente, uma quantidade de 0,01 a 1% em peso de iniciador, mais especificamente, de 0,01-0,5% em peso, baseado no peso do(s) monômero(s) a ser polimerizado, caso seja usado.

25

Deve ser entendido que a palavra "dosagem" é usada para descrever a etapa de adição de iniciador rápido à suspensão aquosa nas condições de polimerização. Essa dosagem pode ser feita de forma intermitente ou continuamente.

30

Se a dosagem for feita de forma intermitente, o iniciador rápido é adicionado ao CSTR ou a outro tipo de reator em, pelo menos, 2 porções, preferivelmente, pelo menos, 10 porções, mais preferivelmente, pelo menos, 30 porções e, mais ainda preferivelmente, pelo menos, 100 porções, durante o processo da invenção. Essas porções são preferivelmente dosadas em intervalos entre as porções inferiores a 2 vezes o tempo médio de residência, mais preferivelmente, menos que 0,5 vez o tempo médio de residência e, mais preferivelmente, menos que 0,1 vez o tempo médio de residência. O tempo médio de residência é definido como o conteúdo médio, em kg, do reator ao qual a adição é feita, dividido pela vazão média total, em kg/h, de todas as correntes adicionadas ao reator em questão.

O iniciador rápido pode ser também dosado continuamente. Alternativamente, uma combinação de dosagem contínua e intermitente é usada. Um exemplo de tal combinação é um processo em que períodos de adição contínua se alternam com períodos em que a adição do iniciador rápido é interrompida.

Preferivelmente, a dosagem do iniciador rápido pode ser efetuada em qualquer ponto de entrada adequado para o(s) reator(es). Pode ser vantajoso se usar a linha através da qual a água é dosada para também dosar o iniciador rápido. Deve ser observado que se a formação do iniciador for suficientemente rápida, é possível se dosar as matérias-primas para o dito iniciador dentro da tubulação ou mantê-las dentro dos reatores, a partir dos quais o iniciador rápido é então dosado para o(s) reator(es). Alternativamente, porém, de modo menos desejável, é possível adicionar as matérias-primas para preparação do iniciador rápido à suspensão aquosa.

O iniciador rápido é dosado na forma pura ou, preferivelmente, na forma de uma solução ou dispersão diluída. Um ou mais adequados solventes podem ser usados para diluir o iniciador. Preferivelmente, esses solventes são facilmente removidos durante o processamento do polímero, após o processo de polimerização, ou eles são de tal natureza que é aceitável deixar os mesmos na forma de resíduos no polímero final. Além disso, esses solventes, preferivelmente, não afetam adversamente a estabilidade térmica

do iniciador rápido dissolvido, conforme pode ser verificado mediante análise da temperatura de meia-vida do iniciador no dito solvente. Um exemplo de um adequado solvente é isododecano. Se for dosada uma dispersão de iniciador, então, a dispersão pode ser de cada iniciador rápido em si ou de uma
5 solução do iniciador rápido, preferivelmente, nos ditos solventes adequados. Preferivelmente, a dispersão é uma dispersão aquosa. Mais preferivelmente, a dispersão é uma dispersão aquosa com um tamanho médio de gota abaixo de 10 microns. Isso permite uma melhor distribuição do iniciador sobre as gotas do VCM. Preferivelmente, o iniciador rápido é dosado em uma concen-
10 tração de 1 a 70% em peso, mais preferivelmente, de 20 a 65% em peso.

É preferido que, pelo menos, um, mas, preferivelmente, todos os iniciadores dosados tenham uma solubilidade em água de pelo menos 5 ppm, mais preferivelmente, de pelo menos 50 ppm, e mais ainda preferivel-
15 mente, de pelo menos 200 ppm. Isso irá aumentar a transferência de massa do iniciador para as gotas de VCM, dessa forma, reduzindo a formação dos "olhos de peixe".

Além do(s) iniciador(es), outros ingredientes podem ser adicionados ao segundo e outros reatores, tais como, VCM, comonômeros, água, tensoativo(s), colóide(s) protetor(es) (por exemplo, álcool polivinílico), agen-
20 te(s) antiincrustante(s), tampão(ões) de pH, dispersantes, e outros aditivos que são normalmente adicionados a processos de produção de PVC, de modo a obter efeitos bem conhecidos em processos clássicos de polimeriza-ção em suspensão de PVC, por exemplo, para induzir porosidade, densida-
de de massa, tamanho de partículas, etc.

25 O tempo de residência da suspensão na série de reatores, preferivelmente, se encontra na faixa de 1 a 10 horas.

Após deixar o primeiro reator, a suspensão de copolímero resul-
tante é coletada em um vaso de soprimento inferior, após o que, é transpor-
tada para uma seção de desgaseificação (contínua) e/ou seção de secagem.
30 Uma das vantagens do processo da invenção é que, em combinação com o processamento contínuo a jusante, a coleta da suspensão de copolímero em um vaso de soprimento inferior não se faz necessária. Entretanto, opcio-

nalmente, um vaso de sopramento inferior pode ser usado. Em tal caso, parte da desgaseificação pode ser realizada no vaso de sopramento inferior.

Em uma modalidade da invenção, o nível de conversão do monômero (que é o nível de conversão no reator mais a jusante) é inferior ao que seria economicamente atrativo como nível de conversão final em processos clássicos de polimerização em suspensão de PVC. Tipicamente, o nível global de conversão é abaixo de 80% em peso, preferivelmente, abaixo de 75% em peso, mais preferivelmente, abaixo de 70% em peso. O nível final de conversão mais baixo tem a vantagem de que a estabilidade térmica e de cor do PVC resultante é aperfeiçoada. Além disso, a capacidade do reator aumenta devido ao aumento de calor latente dos componentes da reação por unidade de peso (kg) do monômero convertido.

É também contemplada a adição de mais água a um ou mais dos reatores para aumentar a capacidade de resfriamento (resfriamento direto) e para aumentar a velocidade de polimerização e capacidade de produção.

Em uma modalidade específica, pelo menos, um e, preferivelmente, todos os reatores, isto é, o primeiro CSTR e segundo reator, em particular, adicionais CSTRs ou um reator de batelada usado no processo, é/são equipados com um condensador de refluxo para prover adicional resfriamento.

Em uma modalidade que compreende mais de um CSTR, o refluxo de quaisquer desses condensadores é retornado para outro reator. Preferivelmente, o refluxo proveniente de condensador(es) de um ou mais reatores a jusante do primeiro CSTR pode ser retornado para um reator mais a montante, mais preferivelmente, para o primeiro CSTR.

Em outra modalidade da invenção, pelo menos o reator colocado mais a jusante é equipado com um condensador, a partir do qual o refluxo é retornado para quaisquer dos reatores mais a montante. Isso irá ajudar a operar o reator mais a jusante sob as chamadas condições de queda de pressão, isto é, condições em que a pressão no reator está abaixo da pressão de vapor do monômero de cloreto de vinila. Isso irá compensar os efei-

tos da distribuição do tempo de residência, pelo fato de permitir ao monômero das gotas ricas em monômero se dissolver na fase aquosa. O retorno do refluxo de um condensador para outro reator pode também ser feito para induzir quaisquer das propriedades do copolímero resultante, tais como, porosidade e densidade de massa.

Diversos procedimentos de partida e de finalização do processo contínuo podem ser definidos para otimizar a economia do processo e a qualidade do produto. Em uma modalidade, por exemplo, um reator, preferivelmente, um CSTR, situado a montante do CSTR da etapa a) é operado em um nível de conversão abaixo de 10% em peso.

Após a polimerização, o copolímero resultante será processado conforme o procedimento usual da técnica. O copolímero obtido pelo processo da invenção pode, por exemplo, ser submetido a usuais etapas de secagem e peneiramento.

Mediante o processo de acordo com a invenção, podem ser preparados copolímeros com excelente estabilidade térmica. A estabilidade térmica pode ser medida mediante uso de um forno de teste, de acordo com o método ASTM 1925. O (co)polímero se descolore dificilmente quando submetido a etapas de processamento em fusão, por exemplo, para a formação de artigos modelados.

A presente invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Um processo de polimerização contínua em suspensão de PVC foi realizado usando duas autoclaves de aço inoxidável Büchi, de 10 litros, com um diâmetro interno de 18 cm. Cada autoclave foi provida de: uma chicanas; um sensor de temperatura; dois agitadores de lâmina plana, de 1/3 do diâmetro do vaso; separado cerca de um diâmetro do agitador, um transdutor de pressão; um sensor de nível; uma linha de alimentação de monômero de cloreto de vinila (VCM); uma linha de purga de nitrogênio; uma linha de alimentação de água e uma linha de alimentação de água/PVA; e uma linha de alimentação de peróxido.

Bombas de dosagem para o VCM, água, solução de PVA e iniciador foram conectadas ao primeiro reator. Uma segunda bomba de dosagem de iniciador foi conectada ao segundo reator. Os dois reatores foram conectados por meio de uma linha de aço inoxidável de 10 mm, que corre a
5 partir de um tubo imerso no primeiro reator, através de uma válvula esférica automática, para a parte superior do segundo reator. O segundo reator também contém um tubo imerso, conectado através de um tubo de aço de 10 mm a um vaso de medição de 300 mL, entre as duas válvulas esféricas automáticas. O vaso de medição serve para a descarga de porções da suspensão do polímero para uma seção de extração.
10

O primeiro reator foi carregado com 2 L de água contendo cerca de 0,47 g de Alcotex B72 (PVA ex Harco) e 0,08 g de Gohsenol GH 23 (PVA ex Nippon Gohsei). Em seguida, o reator foi pressurizado com nitrogênio a uma pressão de cerca de 1,5 MPa (15 bar). Após isso, o reator foi submetido
15 a vácuo durante 3 minutos, a uma pressão de 75 mm Hg e foram adicionadas 750 g de VCM.

O segundo reator seguiu o mesmo procedimento, mas, foi carregado com 2 L contendo a metade da quantidade de PVA e cerca da metade da quantidade de VCM (300-350 g) foi adicionada.

20 A velocidade de agitação em ambos os reatores foi de 800 rpm.

Quando o reator foi aquecido para a desejada temperatura de reação, a dosagem do VCM, da água, do PVA e de peróxido foi iniciada, nesse caso, um fluxo de VCM de 1,35 kg/h foi usado em conjunto com um total de 3 L de água/h e de PVA, na proporção de 700 ppm de Alcotex para
25 115 ppm de Gohsenol, baseado na vazão de VCM/h.

O iniciador usado no presente processo foi Tx 187-W26 (uma emulsão a 26% de peróxido de isobutila em água, ex Akzo Nobel Polymer Chemicals). O iniciador foi dosado com 1,56 g/h (peróxido de isobutila puro, emulsificado em água), durante 45 minutos. Depois, a velocidade de dosagem foi estabelecida para 0,31 g/h. Durante o primeiro período, o primeiro
30 reator foi processado a uma temperatura mais alta (isto é, 59°C, ao invés de 57°C), até o segundo reator ter alcançado uma queda de pressão. Após is-

so, ambos os reatores foram mantidos à temperatura de 57°C. Quando foi alcançado um nível previamente definido (65%), a válvula automática abriu e uma primeira quantidade de lama foi transferida para o segundo reator. A partir desse momento, a dosagem do iniciador para o segundo reator foi iniciada. Até a pressão cair, foram dosados 1,56 g/h (peróxido de diisobutirila puro), depois, a velocidade de dosagem foi reduzida para 0,6 g/h, de modo a manter uma queda de pressão média de 0,05-0,1 MPa (0,5-1 bar) no segundo reator. Assim, no processo em estado uniforme, a dosagem total do iniciador foi de 0,39 g/h (peróxido de diisobutirila puro) para 1,35 kg/h de VCM. A cada instante que o nível previamente definido no segundo reator (65%) foi alcançado, as válvulas automáticas do vaso de medição se abriam e quantidades fixas foram transferidas para um vaso de coleta, onde a lama foi des-gaseificada e submetida a vácuo. Desse modo, um nível mais ou menos constante ($\pm 5\%$) foi mantido em ambos os reatores. O tempo de residência médio total em ambos os reatores – igualmente dividido por ambos os reatores – foi de 2,4 horas.

Após alcançar o estado uniforme, a distribuição do tamanho de partículas do PVC produzido permaneceu constante, com $D_{50} = 150 \mu\text{m}$ (volume de diâmetro mediano, medido com um contador Coulter). A porosidade DOP foi de 23%. O valor de K do PVC produzido é de 69, onde, normalmente, a uma temperatura de 57°C, PVC com um valor de K de cerca de 67 é utilizado usando um processo clássico de batelada.

Exemplo 2

No Exemplo 2, o primeiro reator foi enchido com 3 L de água contendo 0,95 g de Alcotec B72, 0,16 g de Gohsenol GH23 e 1350 g de VCM. O segundo reator foi enchido com 3 L de água contendo 0,48 g de Alcotex B72, 0,08 g de Gohsenol GH23 e 300 g de VCM. O procedimento desse exemplo foi o mesmo que o seguido no Exemplo 1.

Exemplo 3

O mesmo procedimento do Exemplo 2 foi seguido, exceto em que no segundo reator, também foi dosado PVA, a uma taxa de 350 ppm de Alcotex B72 e 60 ppm de Gohsenol GH23, baseada no VCM dosado por ho-

ra.

O nível de conversão no primeiro reator, assim como, o consumo total de peróxido dos Exemplos 1-3 é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1

5

Exemplo	Conversão no 1º. Reator (% em peso)	Consumo total de peróxido (ppm no VCM)	Rendimento (%)
1	28	780	67
2	26	810	64
3	21	780	64

Na Tabela 2 são mostradas diversas propriedades do produto de PVC.

Tabela 2

Exemplo	Valor de K	D50 (μm)	Densidade de massa (g/L)	Porosidade (%)
1	69	151	430	23
2	71	150	457	22
3	70	150	510	19

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de polimerização, caracterizado por compreender as etapas de:

5 (a) reagir uma suspensão aquosa contendo iniciador, cloreto de vinila e, opcionalmente, um ou mais comonômeros em um reator tanque agitado de operação contínua; e

(b) reagir posteriormente a suspensão resultante em, pelo menos, um segundo reator; em que o nível de conversão do cloreto de vinila no reator tanque agitado de
10 operação contínua da etapa (a) é de 10 a 60% em peso.

2. Processo de polimerização, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo nível de conversão ser de 20 a 40% em peso.

3. Processo de polimerização, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo segundo reator ser selecionado de um reator tanque
15 agitado de operação contínua, um reator tubular ou um reator de batelada.

4. Processo de polimerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo processo de polimerização ser conduzido de forma contínua.

5. Processo de polimerização, de acordo com qualquer uma das
20 reivindicações 1 a 4, usando pelo menos, dois reatores tanque agitados de operação contínua conectados em série, caracterizado pelo processo ser conduzido continuamente e a suspensão aquosa resultante da etapa a) é alimentada através de pelo menos um reator tanque agitado de operação contínua a jusante, e em que pelo menos um iniciador com tempo de meia-
25 vida de 0,0001 a meia-hora na temperatura de polimerização é dosado para cada reator tanque agitado de operação contínua a jusante do primeiro reator ou, pelo menos um dos reatores tanque agitados de operação contínua a jusante do primeiro reator.

6. Processo de polimerização, de acordo com qualquer uma das
30 reivindicações 1 a 5, caracterizado por pelo menos um dos reatores tanque agitados de operação contínua é equipado com um condensador.

7. Processo de polimerização, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo(s) reator(es) tanque agitado(s) de operação contínua a jusante do primeiro reator tanque agitado de operação contínua ser/serem equipado(s) com um condensador de refluxo e em que o refluxo do(s) dito(s) condensador(es) circula para um reator mais acima.

5 8. Processo de polimerização, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo reator mais acima ser o primeiro reator de tanque agitado de operação contínua.

 9. Processo de polimerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo iniciador ser dosado para cada reator tanque agitado de operação contínua a jusante do primeiro reator ou, pelo menos, um dos segundos reatores, a jusante do primeiro reator apresenta um tempo de meia-vida de 0,001 a 0,4 hora na temperatura de polimerização.

10

 10. Processo de polimerização, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo iniciador que ser dosado para cada reator tanque agitado de operação contínua a jusante do primeiro reator ou, pelo menos, um dos reatores tanque agitados de operação contínua a jusante do primeiro reator apresenta um tempo de meia-vida de 0,01 a 0,3 hora na temperatura de polimerização.

15