

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 97.261

REQUERENTE: SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD., com sede em
6-1, Ohtemachi 2-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo,
Japão

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de polímeros de
cloreto de vinilo"

INVENTORES: Hajime Kitamura,
Ichiro Kaneko,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Japão, 05 de Abril de 1990, sob o Nº 2-90683

4.

SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS DE CLORETO DE VINILO"

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

1. DOMÍNIO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de polímeros de cloreto de vinilo, tais como cloreto de polivinilo, e mais particularmente a um processo para a preparação de polímeros de cloreto de vinilo com um intervalo de distribuição de tamanhos de partículas estreito e capazes de serem processados sob a forma de produtos que apresentem poucos olhos-de-peixe.

2. DESCRIÇÃO DA TÉCNICA ANTERIOR

Descreve-se um processo para a preparação de polímeros de cloreto de vinilo mediante dispersão de cloreto de vinilo ou de uma mistura de monômeros de vinilo constituída principalmente por cloreto de vinilo em meio aquoso utilizando um dispersante apropriado e submetendo a dispersão obtida a uma polimerização em suspensão mediante utilização de um catalisador solúvel em

óleo descrito, por exemplo, em Polyvinyl Chloride-Its Chemistry and Industry-III, editado por Kinki Chemical Industry Association, Vinyl Section, e publicado por Asakura Publishing Co., Ltd., a 20 de Janeiro de 1969. Este processo está agora largamente difundido à escala industrial.

Também, na publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nº 63-56245 (1988) se descreve um processo para a preparação de um polímero de cloreto de vinilo no qual se aplica agitação de elevada velocidade de corte a um sistema de reacção de polimerização, seguido de uma polimerização em suspensão.

No entanto, nos referidos processos para a preparação de polímeros de cloreto de vinilo é indispensável a utilização de uma quantidade de dispersante não inferior a 0,5% em peso em relação ao monómero. Se se diminuir a quantidade de dispersante, as partículas de polímero de cloreto de vinilo obtido serão mais grosseiras e terão uma distribuição de diâmetro das partículas mais larga. Além disso, formar-se-ão as chamadas incrustações de polímero nas paredes do recipiente de polimerização e as incrustações depositadas poderão libertar-se para se misturar com o produto da reacção, provocando a formação de olhos-de-peixe e uma menor qualidade do produto

Além disso, o processo para a preparação de um polímero de cloreto de vinilo descrito na publicação da patente de

invenção japonesa (KOKOKU) Nº 63-56245 (1988) aplica-se à preparação de polímeros de cloreto de vinilo para utilização em pasta de resina, em particular. Quer isto dizer que o processo se destina à preparação de polímeros de cloreto de vinilo com um diâmetro de partículas extremamente pequeno da ordem de vários microns até várias dezenas de microns e difere do processo geral de polimerização em suspensão para a preparação de polímeros de cloreto de vinilo que conduz a diâmetros de partículas de 100 a 200 microns.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Nestas condições, constitui um objectivo da presente invenção proporcionar um processo para a preparação de polímeros de cloreto de vinilo mediante polimerização em suspensão que permite uma diminuição efectiva na quantidade de dispersante utilizado e que inibe eficazmente a formação de partículas grosseiras do polímero de cloreto de vinilo e a redução na qualidade de produto devida à formação de incrustações de polímero.

Constitui um objectivo mais específico da presente invenção proporcionar um processo para a preparação de polímeros de cloreto de vinilo mediante polimerização em suspensão capaz de produzir polímeros de cloreto de vinilo com diâmetros médios de partículas compreendidos entre 120 e 170 μm e com uma distri-

buição de tamanhos de partículas extremamente estreita e capazes de serem processados em produtos com poucos olhos-de-peixe.

Estes objectivos são atingidos, de acordo com a invenção, submetendo uma dispersão monomérica em suspensão a agitação com elevada velocidade de corte e, em seguida, a agitação com baixa velocidade de corte, iniciando depois a polimerização.

De acordo com a presente invenção, proporciona-se um processo para a preparação de polímeros de cloreto de vinilo que consiste em submeter um meio aquoso que contém um monómero de cloreto de vinilo ou uma mistura de monómero de cloreto de vinilo com outro monómero vinílico, um iniciador de polimerização e um dispersante a agitação de alta velocidade de corte com uma taxa de corte de 10^4 s^{-1} ou superior para preparar uma dispersão em suspensão que contém partículas finas do monómero ou monómeros nela dispersos, em submeter depois a dispersão em suspensão a agitação com baixa velocidade de corte, com uma taxa de corte de 10 a 45 s^{-1} , iniciando depois a polimerização em suspensão.

De acordo com a presente invenção, é possível obter um polímero de cloreto de vinilo com uma distribuição de tamanhos de partículas pequena, mesmo se se utilizar uma pequena quantidade de dispersante. É também possível inibir eficazmente a deposição de incrustações de polímero nas superfícies da parede

interior do recipiente de polimerização, para evitar eficazmente o aumento do número de olhos-de-peixe e obter um polímero de cloreto de vinilo com uma qualidade extremamente elevada.

DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

MONÓMEROS

O monômero a utilizar como produto inicial polimerizável no processo da presente invenção pode ser quer cloreto de vinilo sôzinho ou uma mistura de cloreto de vinilo e de outro monômero de vinilo copolimerizável com ele. Quando se utilizam o cloreto de vinilo e outro monômero de vinilo, é geralmente vantajoso utilizar o cloreto de vinilo em uma quantidade de pelo menos 50% em peso em relação ao peso da mistura monomérica. Os monômeros de vinilo diferentes do cloreto de vinilo incluem, por exemplo, ésteres de vinilo, tais como acetato de vinilo, propionato de vinilo, etc.; ésteres acrílicos e metacrílicos, tais como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, etc.; olefinas, tais como etileno, propileno, etc.; anidrido maleico; acrilonitrilo; estireno; cloreto de vinilideno, etc..

INICIADOR DE POLIMERIZAÇÃO

No processo da presente invenção podem utilizar-se como iniciadores de polimerização os iniciadores convencionais-

mente utilizados para a polimerização do cloreto de vinilo. Os iniciadores utilizáveis incluem, por exemplo, compostos de percarbonato, tais como peroxicarbonato de diisopropilo, peroxicarbonato de di-2-etil-hexilo, peroxidicarbonato de dietoxietilo, etc.; compostos de peréster, tais como peroxipivalato de t-butilo, peroxipivalato de t-hexilo, peroxineodecanato de t-butilo, peroxineodecanato de α -cumilo, etc.; peróxidos, tais como peróxido de acetilciclohexilsulfonilo, 2-peroxifenoxiacetato de 2,4,4-trimetilpentilo, peróxido de 3,5,5-trimetil-hexanoílo, etc.; compostos azo, tais como azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo, azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), etc.; etc. Estes iniciadores podem ser utilizados quer isoladamente quer em associação de dois ou mais.

Geralmente, os iniciadores de polimerização são utilizados em uma quantidade vantajosamente compreendida entre 0,01 e 0,30 partes em peso, com maior preferência entre 0,04 e 0,20 partes em peso, por 100 partes em peso de monômero(s).

DISPERSANTE

Os exemplos não limitativos de dispersantes para utilizar na presente invenção incluem ésteres de celulose solúveis em água, tais como metilcelulose, hidroxietilcelulose, hidroxipropilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose, etc.; polímeros solúveis em água, tais como álcoois polivinílicos parcial-

mente saponificados solúveis em água, ácidos poliacrílicos, gelatina, etc.. Podem utilizar-se estes dispersantes quer isoladamente quer em associação de dois ou mais.

A quantidade de dispersante a utilizar depende do tamanho das partículas do polímero pretendido e das condições de dispersão, tais como a força de corte na agitação. Na presente invenção, é geralmente preferível utilizar o dispersante em uma quantidade compreendida entre 0,01 e 0,09 partes em peso, com maior preferência entre 0,03 e 0,06 partes em peso, por 100 partes em peso de monômero(s).

OUTROS ADITIVOS

Aos componentes referidos antes para a polimerização de acordo com a presente invenção podem adicionar-se aditivos para evitar a formação de incrustações, os quais são já conhecidos, com o objectivo de inibir a deposição de incrustações nas superfícies da parede interior do recipiente de polimerização. Estes aditivos inibidores das incrustações incluem, por exemplo, ácido azótico ou nitritos tal como se descreve na publicação da patente de invenção japonesa Nº 51-1471 (1976), o ácido oxálico ou os oxalatos, tal como se descreve na publicação da presente invenção japonesa para exame prévio (KOKAI) Nº 51-126286 (1976), os sais metálicos solúveis em água, tal como se descreve na publicação da patente de invenção japonesa para exame prévio

(KOKAI) Nº 50-126786 (1975), a hidrazina ou os sais de hidrazina, tal como se descreve na publicação da patente de invenção japonesa para exame prévio (KOKAI) Nº 50-111187 (1975), os ditiocarbamatos ou xantogenatos solúveis em água, tal como se descreve na publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nº 60-38407 (1985), os tiocianatos, tal como se descreve na publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nº 60-6361 (1985), etc.. O aditivo inibidor da formação de incrustações é adicionado à mistura reaccional de preferência antes do início da polimerização.

Além disso, se for necessário, pode utilizar-se vantajosamente para a polimerização do cloreto de vinilo um controlador do grau de polimerização, um agente de transferência de cadeia, um agente para ajustar o pH, um agente anti-estático, etc. ou pode adicionar-se à mistura de polimerização uma mistura monomérica constituída principalmente por cloreto de vinilo.

Estes aditivos, tais como um aditivo para impedir a formação de incrustações, podem ser adicionados em quantidades apropriadas que são já conhecidas.

AGITAÇÃO COM ELEVADA VELOCIDADE DE CORTE

No processo para a preparação de polímeros de cloreto de vinilo de acordo com a presente invenção, a agitação com

elevada velocidade de corte é efectuada após a introdução num recipiente, por exemplo um recipiente de pré-mistura, e a dispersão preliminar mediante mistura e agitação de água, um monômero, o iniciador de polimerização, o dispersante e os aditivos opcionais (que se adicionam se for necessário).

Os produtos são introduzidos no recipiente por qualquer ordem pretendida. Contudo, é geralmente vantajoso introduzir primeiro a água, o iniciador da polimerização e o dispersante e, em seguida, o monômero, no recipiente.

A agitação com elevada velocidade de corte é efectuada com uma taxa de corte de 10^4 s^{-1} ou superior, de preferência compreendida entre 10^4 e 10^6 s^{-1} . Entre os agitadores de alta velocidade apropriados para efectuar a agitação com elevada velocidade de corte incluem-se, por exemplo, bombas de elevada velocidade, moinhos de colóides, injectores de jecto de pressão elevada, homogeneizadores do tipo jacto de pressão elevada, homogeneizadores do tipo turbina, etc..

A agitação com elevada velocidade de corte é efectuada para dispersar o monômero e similares sob a forma de gotículas finas com um diâmetro de partículas compreendido entre 0,1 e 10 μm , de preferência entre 0,5 e 5 μm , com uma duração de agitação suficiente, geralmente compreendida entre cerca de 0,05 e 5 segundos. Juntamente com a agitação de elevada velocidade de

corte, pode fazer-se circular 5 ou 6 vezes, por exemplo com auxílio de uma bomba de velocidade elevada, a dispersão no recipiente de pré-mistura, conseguindo-se uma distribuição mais estreita dos tamanhos das partículas das gotículas dispersas.

De acordo com a presente invenção, é vantajoso efectuar a agitação com elevada velocidade de corte a uma temperatura compreendida entre 10° e 30° C. A utilização de uma temperatura excessivamente elevada originará o início da polimerização, perdendo-se assim a vantagem de efectuar com elevada velocidade de corte antes do início da polimerização.

De acordo com a presente invenção, a agitação com elevada velocidade de corte faz com que o dispersante seja suficientemente adsorvido sobre as superfícies das partículas finamente dispersas do monómero e similares, estabilizando, deste modo, o sistema de polimerização. Consequentemente, é possível utilizar o dispersante em uma quantidade reduzida e evitar eficazmente a deposição de incrustações nas superfícies da parede interior do recipiente de polimerização. Além disso, o iniciador da polimerização dispersa-se uniformemente sobre as superfícies do monómero, de tal modo que é suprimida a formação de olhos-de-peixe.

AGITAÇÃO COM BAIXA VELOCIDADE DE CORTE

Depois de concluída a agitação com elevada velocidade de corte referida antes, normalmente transfere-se a dispersão líquida para um recipiente de polimerização, onde se efectua uma agitação com baixa velocidade de corte a uma taxa de corte compreendida entre 10 e 100 s^{-1} , antes da polimerização. Por meio da agitação com baixa velocidade de corte, desaparecem as gotículas dispersas com tamanhos extremamente reduzidos, daí resultando uma distribuição de tamanhos das partículas das gotículas dispersas notavelmente estreita. Quando se submete uma dispersão líquida neste estado a uma polimerização em suspensão, podem obter-se uma distribuição de tamanho de partículas muito estreita e uma qualidade elevada.

De acordo com a presente invenção, a agitação com baixa velocidade de corte é efectuada vantajosamente a uma temperatura compreendida entre 10^o e 30^o C, tal como no caso da agitação com elevada velocidade de corte. É geralmente preferível efectuar a agitação com baixa velocidade de corte durante cerca de 1 a 30 minutos, com maior preferência durante cerca de 3 a 20 minutos. Quando se efectua a agitação com baixa velocidade de corte a uma temperatura excessivamente elevada, a polimerização inicia-se substancialmente antes da distribuição de tamanhos de partículas das gotículas dispersas ser tornada estreita, de tal modo que é difícil obter um polímero com uma distribuição de tamanhos de

partículas estreita tal como se pretende. Esta situação indesejável decorre também de um tempo de agitação mais curto. Por outro lado, a agitação com baixa velocidade de corte durante um intervalo de tempo excessivamente longo não é económica numa base de produtividade e provoca a formação de gotículas dispersas mais grosseiras, tornando difícil obter as partículas de polímero finas que se pretendem.

POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Depois de terminar a agitação com baixa velocidade de corte referida antes, efectua-se a polimerização aumentando gradualmente a temperatura no interior do recipiente de polimerização até uma temperatura compreendida entre 40° e 80° C, vantajosamente entre 40° e 70° C, agitando ao mesmo tempo a mistura reaccional com baixa velocidade. A duração da polimerização varia em função do grau de polimerização pretendido para o polímero, etc, e está geralmente compreendida entre cerca de 3 e 10 horas. Durante a polimerização, é preferível continuar a agitação com a baixa velocidade de corte referida antes.

De acordo com a presente invenção, é também vantajoso efectuar um revestimento de um agente inibidor das incrustações nas paredes interiores do recipiente de polimerização, antes de introduzir no recipiente de polimerização a dispersão finamente dividida preparada mediante agitação com elevada velocidade de

corde. O revestimento assim efectuado inibe eficazmente a deposição de incrustações de polímero sobre as paredes interiores do recipiente de polimerização. Os agentes inibidores de formação de incrustações destinados a este fim são já conhecidos e incluem, por exemplo, corantes, pigmentos e compostos orgânicos polares, tal como se descreve na publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nºs 45-30343 (1970), 45-30835 (1970) e 48-29871 (1973); os complexos de compostos orgânicos polares e os complexos metálicos de corantes orgânicos, tal como se descreve na publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nº 51-37308 (1976); os compostos orgânicos doadores de electrões, os compostos orgânicos receptores de electrões ou os compostos obtidos mediante tratamento de pelo menos um destes compostos orgânicos com um agente oxidante, um agente redutor ou uma substância básica, tal como se descreve na publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nº 53-46235 (1978); as soluções de revestimento que contêm pelo menos um composto escolhido entre os sais de metais alcalinos e os sais de amónio de um corante aniônico solúvel em água do tipo ácido sulfônico ou do tipo ácido carboxílico e tendo um pH ajustado para 7 ou inferior, tal como se descreve na publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nºs 56-5442 (1981), 56-5443 (1981) e 56-5444 (1981); etc..

No processo de acordo com a presente invenção, referido antes, são possíveis várias modificações de projecto dentro de

intervalos que não prejudiquem o objectivo da invenção, nomeadamente, o objectivo de obtenção de um polímero que apresente uma distribuição de tamanhos de partículas estreita. Por exemplo, pode introduzir-se primeiro no sistema de reacção de polimerização parte do iniciador da polimerização, o dispersante ou outro aditivo e introduzir-se a parte restante no sistema de reacção após efectuar a agitação com elevada velocidade de corte. Em especial, podem adicionar-se ao sistema de polimerização imediatamente antes do início da polimerização, o aditivo inibidor da formação de incrustações e outros semelhantes.

POLÍMERO

O polímero de cloreto de vinilo obtido tal como se descreveu antes tem um diâmetro de partículas médio compreendido entre 120 e 170 μm , por exemplo, e pelo menos 98% em peso do polímero total é constituído por partículas que têm diâmetros compreendidos entre 75 e 300 μm . Assim, o polímero de cloreto de vinilo apresenta uma distribuição de tamanhos de partículas extremamente estreita. Além disso, o polímero de cloreto de vinilo apresenta poucos olhos-de-peixe podendo ser formado sob a forma de folha ou similar.

EXEMPLOS

EXEMPLOS 1 a 3

Num recipiente de pré-mistura de ácido inoxidável com a capacidade de 2000 litros equipado com um agitador, introduzem-se 900 kg de água desionizada e uma mistura a 8/2 (em peso) de álcool polivinílico parcialmente saponificado (% de saponificação : 80% molar) e de hidroxipropilmetilcelulose com a dispersante, na quantidade indicada no Quadro 1. Em seguida, introduzem-se no recipiente de pré-mistura 322 g de peroxidicarbonato de di-2-etil-hexilo como iniciador de polimerização e, após a desgaseificação, 700 kg de monômero de cloreto de vinilo, seguindo-se a agitação à temperatura ambiente (20°C) por meio do agitador com uma velocidade de rotação de 330 rpm.

Em seguida, faz-se passar a dispersão assim obtida através de um homogeneizador do tipo jacto de alta pressão em dois andares (modelo M6, comercializado por Mantan-Gaulin) sob uma pressão no primeiro andar de 100 kg/cm^2 (equivalente a uma taxa de corte de 10^5 s^{-1}) e uma pressão no segundo andar de 100 kg/cm^2 (equivalente a uma taxa de corte de 10^{-5} s^{-1}). Introduz-se a dispersão homogeneizada obtida num recipiente de polimerização de aço inoxidável com a capacidade de 2000 litros equipado com um agitador.

Subsequentemente, agita-se a dispersão no recipiente de polimerização por meio do agitador com uma velocidade de rotação de 230 rpm (taxa de corte : 45 s^{-1}) durante 5 minutos, antes de elevar a temperatura da dispersão até 57° C para efectuar a polimerização. Durante a polimerização, mantém-se a agitação com uma velocidade de rotação do agitador de 230 rpm.

Quando a pressão no interior do recipiente de polimerização baixa até $6,0 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$, interrompe-se a polimerização e recupera-se o monómero que não reagiu. Desidrata-se o produto da polimerização e seca-se para se obter um polímero de cloreto de vinilo. Submete-se o polímero assim obtido à determinação do peso específico aparente (ou densidade a granel), distribuição de tamanhos de partículas, capacidade de absorção plastificante e número de olhos-de-peixe. Os resultados apresentam-se no Quadro 1.

EXEMPLOS COMPARATIVOS 1 a 4

Nos Exemplos Comparativos 1 a 4 efectua-se a polimerização do cloreto de vinilo do mesmo modo que nos Exemplos 1 a 3, com as seguintes diferenças :

- EXEMPLO COMPARATIVO 1 :

não se efectua nem a agitação com elevada velocidade de corte

com o homogeneizador nem a agitação com baixa velocidade de corte subsequente à agitação com elevada velocidade de corte.

- EXEMPLO COMPARATIVO 2 :

apenas se efectua a agitação com baixa velocidade de corte sem efectuar a agitação com elevada velocidade de corte.

- EXEMPLO COMPARATIVO 3 :

apenas se efectua a agitação com elevada velocidade de corte no homogeneizador sem efectuar a agitação com baixa velocidade de corte.

- EXEMPLO COMPARATIVO 4 :

aumenta-se a quantidade de dispersante utilizado no Exemplo Comparativo 1.

- EXEMPLO COMPARATIVO 5 :

efectua-se a polimerização de acordo com o Exemplo 5 da publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nº 63-56245 (1988).

OLHOS-DE-PEIXE

Prepara-se uma composição de acordo com a seguinte formulação ("partes" significa "partes em peso") :

100 partes de polímero de cloreto de vinilo,

50 partes de DOP (ftalato de dioctilo),

0,5 parte de sulfato de chumbo tribásico,

1,5 partes de estearato de chumbo,

0,1 parte de óxido de titânio

e 0,05 parte de negro de fumo. Num amassador de rolos de 6" (15,2 cm) amassa-se durante 5 minutos, à temperatura de 140° C, 25 g da composição e, em seguida, transforma-se numa folha de 10 cm de largura e 0,2 mm de espessura. Na folha obtida, efectua-se a contagem do número de partículas transparentes por 100 cm², que se toma como um índice do número de olhos-de-peixe.

PESO ESPECÍFICO APARENTE

É determinado de acordo com JIS K-67.

DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS

É determinada de acordo com JIS Z-8801.

CAPACIDADE DE ABSORÇÃO PLASTIFICANTE

Depois de deixar em repouso durante 1 hora uma mistura de 10 g de cada polímero de cloreto de vinilo e de 20 g de ftalato de dioctilo (DOP), remove-se num separador centrífugo o DOP que não foi absorvido e determina-se o peso de polímero com o DOP absorvido. A partir desta determinação calcula-se a quantidade (% em peso) de DOP absorvido pelo polímero.

DEPOSIÇÃO DE INCRUSTAÇÕES

Observam-se visualmente as superfícies da parede interior do recipiente de polimerização em relação à deposição de incrustações e avalia-se o grau de deposição de incrustação de acordo com o seguinte critério :

- A: pequena quantidade de incrustações;
- B: deposição parcial de incrustações;
- C: observou-se uma deposição de incrustações na totali
dade das superfícies da parede interior do reci-
piente de polimerização.

QUADRO 1

	Exemplos			Exemplos Comparativos			
	1	2	3	1	2	3	4
Quantidade de dispersante *) (% peso em relação ao monômero)	0,033	0,05	0,06	0,033	0,033	0,10	Exemplo 5 na publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nº 63-56245 (1988)
Agitação com alta velocidade de corte	Efe- ctuada	Efe- ctuada	Efe- ctuada	não efectuado	não efectuado	Efectuado	
Agitação com baixa velocidade de corte	Efe- ctuada	Efe- ctuada	Efe- ctuada	não efectuado	Efectuado	não Efectuado	
Peso específico aparente (g/cm ³)	0,497	0,480	0,472	Não se obteve uma	0,468	0,472	0,308
Capacidade de Absorção Plastificante (% Peso)	26,1	25,5	24,3	dispersão de partícu- las estável	25,8	22,4	não mensurável
Distribuição de tamanhos de partículas (%)							
- malha 48	100	100	100				
- malha 100	40,2	50,1	62,1				
- malha 200	0	0,1	0,2				
Número de olhos-de-peixe	3	5	8				
Deposição de incrustações	A	A	A				

*) Dispersante: álcool polivinílico parcialmente saponificado/hidroxipropilmetilcelulose (8/2)



EXEMPLOS 4 - 9

Em cada um destes Exemplos, obtém-se um polímero de cloreto de vinilo do mesmo modo que no Exemplo 1, com a diferença de se utilizar uma mistura a 9/1 (em peso) de um álcool polivinílico parcialmente saponificado (% de saponificação : 80% molar) e de hidroxipropilmetilcelulose, como dispersante, em uma quantidade de 0,04% em peso com base no cloreto de vinilo, e de as condições de agitação de alta velocidade de corte no homogeneizador e as condições de agitação de baixa velocidade de corte após o tratamento no homogeneizador serem as indicadas no Quadro 2. As propriedades dos polímeros assim obtidos apresentam-se no Quadro 2.

QUADRO 2

	Exemplos							
	4	5	6	7	8	9		
Taxa de corte da agitação com alta velocidade de corte (s^{-1})								
Primeiro Andar	1 x 10 ⁵	1 x 10 ⁵	4 x 10 ⁵	8 x 10 ⁵	10 x 10 ⁵	8 x 10 ⁵		
Segundo Andar	0	0	0	0	0	1 x 10 ⁵		
Taxa de corte da agitação com baixa velocidade de corte (s^{-1})	45 (x 3 min)	45 (x 20 min)	40 (x 10 min)	40 (x 10 min)	40 (x 10 min)	40 (x 10 min)		
Peso específico aparente (g/cm^3)	0,489	0,485	0,485	0,482	0,481	0,483		
Capacidade de absorção do plastificante (% peso)	25,0	25,3	25,1	25,3	25,5	24,9		
Distribuição de tamanhos das partículas (%)								
- malha 48	100	100	100	100	100	100		
- malha 100	38,5	39,0	40,5	41,8	49,6	50,1		
- malha 200	0	0	0	0	0,1	0,1		
Número de olhos-de-peixe	4	5	4	2	1	2		
Deposição de incrustações	A	A	A	A	A	A		

EXEMPLOS 10 - 15

Aplica-se nas superfícies da parede interior de um recipiente de polimerização cada uma das soluções de revestimento que contêm um agente inibidor da formação de incrustações, referidas como I a VI a seguir, e seca-se mediante aquecimento à temperatura de 50° C durante 10 minutos, de modo a obter-se um revestimento. Em seguida, efectua-se a polimerização do mesmo modo que se descreveu no Exemplo 2.

Depois de se efectuar a polimerização, retira-se o polimerizado e lava-se o interior do recipiente de polimerização com água. Subsequentemente, efectua-se uma experiência de polimerização que compreende os passos de formação de um revestimento de um agente inibidor da formação de incrustações, introdução dos componentes da mistura de polimerização, polimerização e lavagem do recipiente de polimerização com água, efectuando esses passos repetidamente para determinar o número de experiências de polimerização (número de experiências em que é evitada a formação de incrustações) que são possíveis antes da deposição de incrustações nas superfícies interiores do recipiente de polimerização exceder 1 g/m². Os resultados apresentam-se no Quadro 3.

- SOLUÇÃO DE REVESTIMENTO I :

uma solução contendo Laranja Ácido C.I. 3, Laranja Básico

C.I. 14 e ácido fítico, tal como a utilizada na Experiência Nº 40 na publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nº 56-5443 (1981).

- SOLUÇÃO DE REVESTIMENTO II :

uma solução de revestimento preparada mediante tratamento de uma solução em metanol a 1% de uma mistura a 100/100 (relação molar) de Óxido de defenileno e de Oil Red SA com cloranil à temperatura de 90° C durante 30 minutos, tal como se descreve na Experiência Nº 42 na publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nº 53-46235 (1978).

- SOLUÇÃO DE REVESTIMENTO III :

uma solução de p-benzoquinona em benzeno, tal como é utilizada na Experiência Nº 17 do Exemplo 1 na publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nº 45-30343 (1970).

- SOLUÇÃO DE REVESTIMENTO IV :

uma solução de revestimento preparada mediante tratamento de uma solução de diaminonaftaleno e de nigrosina em etanol com tiofenol à temperatura de 90° C durante 30 minutos, tal como se utiliza na Experiência Nº 31 na publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nº 53-46235 (1978).

- SOLUÇÃO DE REVESTIMENTO V :

uma solução preparada mediante dissolução de um complexo de base nigrosina- AgNO_3 em uma mistura a 50/50 (em peso) de cloreto de metileno/metanol, tal como se descreve na Experiência Nº 19 do Exemplo 1 na publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nº 51-37308 (1976).

- SOLUÇÃO DE REVESTIMENTO VI :

uma solução aquosa (pH 6,0) de Negro Ácido C.I. 2 e cloreto de ferro (I), tal como se descreve na Experiência Nº 79 do Exemplo 1 na publicação da patente de invenção japonesa Nº 56-5442 (1981).

QUADRO 3

Exemplo	Agente inibidor da formação de incrustações	Número de experiências sem formação de incrustações
10	Solução de revestimento I	60
11	Solução de revestimento II	40
12	Solução de revestimento III	50
13	Solução de revestimento IV	55
14	Solução de revestimento V	40
15	Solução de revestimento VI	45

EXEMPLOS 16 - 20

Efectua-se a polimerização do mesmo modo que no Exemplo 2, com a diferença de se utilizarem os aditivos inibidores da formação de incrustações indicados a seguir, os quais se adicionam à mistura reaccional imediatamente antes de se iniciar a polimerização, após terminar a agitação com baixa velocidade de corte.

Depois de concluída a polimerização, recolhe-se o polimerizado e lava-se o interior do recipiente de polimerização com água. Em seguida, repete-se a experiência de polimerização desde a alimentação de reagentes e outros produtos, passando pela polimerização até à lavagem do recipiente de polimerização com água, para determinar o número de experiências de polimerização (número de experiências com inibição de formação de incrustações) que é possível efectuar antes de se verificar uma deposição de incrustações nas superfícies interiores do recipiente de polimerização que exceda 1 g/m^2 . Os resultados apresentam-se no Quadro 4.

- **ADITIVO (1) :** etilxantogenato de sódio, tal como se utiliza na Experiência Nº 7 do Exemplo 1 na publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nº 60-38407 (1985), adicionado em uma quantidade de 5 ppm com base no polímero de cloreto de vinilo.

- **ADITIVO (2)** : nitrato de potássio, tal como se utiliza no Exemplo 2 na publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nº 51-1471 (1976), adicionado em uma quantidade de 0,1 ppm baseado no polímero de cloreto de vinilo.
- **ADITIVO (3)** : hidrato de hidrazina, tal como se utiliza no Exemplo 10 na publicação da patente de invenção japonesa para exame prévio (KOKAI) Nº 50-111187 (1975), adicionado em uma quantidade de 150 ppm com base no polímero de cloreto de vinilo.
- **ADITIVO (4)** : tiocianato de amônio adicionado em uma quantidade de 10 ppm com base no polímero de cloreto de vinilo.

No Exemplo 19, adiciona-se o aditivo inibidor da formação de incrustações referido antes ao sistema de polimerização e revestem-se as paredes interiores do recipiente de polimerização com a solução de revestimento I referida antes (agente inibidor da formação de incrustações), antes de cada experiência de polimerização.

No Exemplo 20, de um modo semelhante, adiciona-se ao sistema de polimerização o referido aditivo inibidor da formação de incrustações e revestem-se as paredes interiores do reci-

piante de polimerização com a solução de revestimento VII definida a seguir (agente inibidor da formação de incrustações), antes de cada experiência de polimerização.

- SOLUÇÃO DE REVESTIMENTO VII :

uma solução de revestimento que contém Azul Ácido C.I. 116 e ácido acético, tal como se utiliza na Experiência Nº 33 do Exemplo 2 na publicação da patente de invenção japonesa para exame prévio (KOKAI) Nº 60-6361 (1985).

QUADRO 4

Exemplo	Solução de revestimento com inibidor de incrustações	Aditivo inibidor de incrustações	Número de experiências sem formação de incrustações
16	nil	Aditivo (1)	20
17	nil	Aditivo (2)	10
18	nil	Aditivo (3)	10
19	Solução de revestimento I	Aditivo (4)	100
20	Solução de revestimento VII	Aditivo (4)	80

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de polímeros de cloreto de vinilo, caracterizado pelo facto de se submeter um meio aquoso que contém monômero de cloreto de vinilo ou uma mistura de um monômero de cloreto de vinilo e de outro monômero vinílico, um iniciador de polimerização e um agente dispersante a agitação com elevada velocidade de corte, a uma taxa de corte de 10^4 s^{-1} ou superior, para obter uma dispersão em suspensão de partículas finas de monômero(s), e de, em seguida, submeter a dispersão em suspensão a uma agitação com baixa velocidade de corte, a uma taxa de corte compreendida entre 10 e 100 s^{-1} , após o que se inicia a polimerização em suspensão.

...

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se efectuar a agitação com elevada velocidade de corte a uma taxa de corte compreendida entre 10^4 e 10^6 s⁻¹.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se efectuar a agitação com elevada velocidade de corte a uma temperatura compreendida entre 10° e 30°C durante 0,05 a 5 segundos.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se efectuar a agitação com baixa velocidade de corte a uma temperatura compreendida entre 10° e 30°C durante 1 a 30 minutos.

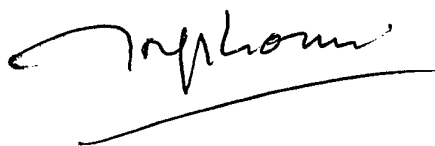
5.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se adicionar um aditivo anti-incrustações à mistura reaccional, antes do início da polimerização.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se efectuar a polimerização em suspensão num recipiente de polimerização previamente revestido com um agente anti-incrustações na sua parede interior.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se efectuar a polimerização em suspensão num recipiente de polimerização previamente revestido com um agente anti-incrustações na sua parede interior.

terizado pelo facto de o monómero a polimerizar ser uma mistura de pelo menos 50% em peso de cloreto de vinilo com menos de 50% em peso de pelo menos um monómero escolhido entre acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, etileno, propileno, anidrido maleico, acrilonitrilo, estireno e cloreto de vinilideno.

Lisboa, 4 de Abril de 1991
O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS DE CLORETO DE VINILO"

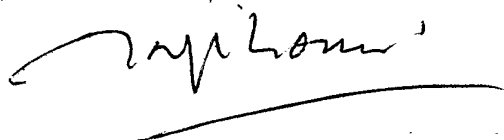
Descreve-se um processo para a preparação de polímeros de cloreto de vinilo, que consiste em submeter um meio aquoso que contém monômero de cloreto de vinilo ou uma mistura de um monômero de cloreto de vinilo e de outro monômero vinílico, um iniciador de polimerização e um agente dispersante a agitação com elevada velocidade de corte, a uma taxa de corte de 10^{-4} s^{-1} ou superior, para obter uma dispersão em suspensão de partículas finas de monômero(s), e, em seguida, submeter a dispersão em suspensão a uma agitação com baixa velocidade de corte, a uma taxa de corte compreendida entre 10 e 100 s^{-1} , e iniciar depois a polimerização em suspensão.

Mesmo com uma pequena quantidade de agente dispersante, o processo da presente invenção impede a formação de partículas grosseiras de polímero, permitindo obter um polímero cujas partículas têm dimensões compreendidas num intervalo estreito. A formação de incrustações e de olhos-de-peixe são também eficazmen

te impedidas.

Lisboa, 4 de Abril de 1991

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Rui Lemos', is written over a horizontal line.