



DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO

Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
97.757			

Requerente (71): SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD., japonesa, industrial, com sede em 6-1, Ohtemachi 2-Chome, Chiyoda-Ku, Tokyo, Japão

Inventores (72):

MIKIO WATANABE, MASAHIRO USUKI e SUSUMU UENO

Reivindicação de prioridade(s) (30)

Figura (para interpretação do resumo)

Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido
25.05.1990	JP	2-135679

Epígrafe: (54)

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COM-
POSIÇÕES LÍQUIDAS ANTI-INCRUSTAÇÃO
DE POLÍMEROS E MÉTODO PARA EVITAR A
FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÃO DE POLÍME-
ROS"

Resumo: (máx. 150 palavras) (57)

Descreve-se um processo para a preparação de composições anti-incrustação de polímeros, utilizáveis na polimerização de um monómero que tem uma ligação dupla etilénica, que consiste em dissolver ou dispersar:

(A) um composto orgânico que contém pelo menos um grupo escolhido entre um grupo sulfónico e um grupo carboxilo, podendo cada grupo formar um sal, e que tem um peso molecular menor ou igual a 1 000; e

(B) um composto insolúvel na água e que tem uma banda de absorção no intervalo da luz visível de 540 a 750 nm; em

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBRÉADAS



Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (51)
-----------------------	-----	---------------------	----------------------------------

Resumo (continuação) (57)

-2-

(C) um dissolvente orgânico à base de éster, tendo um pH menor ou igual a 3; em quantidades tais que a concentração total dos componentes (A) e (B) esteja compreendida entre 0,01 e 30% em peso; e a quantidade de componente (B) esteja compreendida entre 0,1 e 500 partes em peso para 100 partes em peso de componente (A).

Também se descreve um método para evitar a formação de incrustações de polímero durante a polimerização de um monómero que tem uma ligação dupla etilénica, num recipiente de polimerização, que consiste em efectuar a polimerização num recipiente de polimerização cujas superfícies interiores das paredes têm um revestimento obtido mediante aplicação de uma composição líquida de acordo com a presente invenção, seguido de secagem da composição líquida aplicada.

De acordo com a presente invenção impede-se eficazmente a formação de incrustações de polímero e obtêm-se polímeros com uma elevada brancura.

Agente Oficial da Propriedade Industrial

(Dr. Jorge Garin)

S.

**"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES LÍQUIDAS ANTI-
-INCRUSTAÇÃO DE POLÍMEROS E MÉTODO PARA EVITAR A
FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÕES DE POLÍMEROS"**

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

1. CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um método para evitar a formação de incrustações de polímeros na polimerização de um monômero que tem uma ligação dupla etilênica e a composições líquidas anti-incrustação de polímeros utilizadas no referido método.

2. DESCRIÇÃO DA TÉCNICA ANTERIOR

Nos processos para a preparação de polímeros mediante polimerização de um monômero em um recipiente de polimerização, é bem conhecido o problema constituído pela deposição de polímero na superfície da parede interior aí formando incrustações. A deposição de incrustações na parede interior apresenta desvantagens na medida em que o rendimento do polímero e a capacidade de



arrefecimento do recipiente de polimerização baixam; as incrustações do polímero podem-se soltar e misturar com o polímero preparado, prejudicando assim a qualidade do referido produto; e a remoção das incrustações de polímero é trabalhosa e faz perder tempo. Além disso, visto que as incrustações de polímero contêm monômero que não reagiu e os operadores podem estar expostos ao seu contacto, estes podem sofrer danos físicos.

Assim, conhecem-se métodos para evitar a formação de incrustações de polímero na superfície da parede interior e na parte restante do recipiente de polimerização, que consistem em revestir com substâncias apropriadas a superfície da parede interior, etc. como um agente para evitar a formação de incrustações. Estão descritos agentes anti-incrustação, por exemplo, um corante ou pigmento [publicação das patentes de invenção japonesas (KOKOKU) Nºs 45-30835 (1970) e 52-24953 (1977)], um composto de amina aromática [publicação da patente de invenção japonesa para exame prévio (KOKAI) Nº 51-50887 (1976)] e um produto da reacção de um composto fenólico com um aldeído aromático [publicação da patente de invenção japonesa para exame prévio (KOKAI) Nº 55-54317 (1980)].

Estes métodos podem impedir eficazmente a formação de incrustações de polímero durante a polimerização de um monômero de halogeneto de vinilo, tal como cloreto de vinilo, ou de uma mistura monomérica principalmente constituída por um monômero desse tipo.

Deve notar-se, que os polímeros de cloreto de vinilo obtidos mediante polimerização necessitam de ter uma boa brancura; por exemplo, devem ter um valor de L de acordo com a equação de diferença de cor de Hunter, que se apresentará a seguir, igual a 70 ou superior.

Os agentes anti-incrustações de polímero da técnica anterior incluem geralmente um grande número de substâncias coradas de que são exemplos típicos os corantes e pigmentos descritos na publicação da patente de invenção japonesa (KOKOKU) Nº 45-30835 (1970) ou 52-24953 (1977), os compostos de aminas aromáticas descritos na publicação da patente de invenção japonesa para exame prévio (KOKAI) Nº 51-50887 (1976) e os produtos da reacção de um composto fenólico com um aldeído aromático descritos na publicação da patente de invenção japonesa para exame prévio (KOKAI) Nº 55-54317 (1980). Se o revestimento constituído por um agente corado anti-incrustação de polímero deste tipo se dissolver ou se soltar e misturar com o polímero produzido, provocando a sua contaminação, o polímero produzido pode adquirir uma certa coloração e a sua qualidade será seriamente diminuída. Quer dizer, de acordo com a medição do grau de brancura L na equação de Hunter descrita em JIS Z 8730 (1980), o valor de L pode ser igual a 65 ou inferior.

O efeito anti-incrustação conseguido pelos métodos da técnica anterior varia em função das condições de polimerização,



tais como o tipo de monômeros, o tipo de polimerização, o tipo de catalisador de polimerização e o material de que é feita a parede interior do recipiente de polimerização; e é difícil evitar a formação de incrustações eficazmente e seguramente. Especificamente, quando se utiliza um catalisador de polimerização com um forte efeito oxidante, tal como persulfato de potássio, persulfato de amônio, peróxido de acetilciclo-hexilsulfonilo e peroxidicarbonato de di-2-etoxietilo, o agente anti-incrustação que forma o revestimento pode ser oxidado, prejudicando o efeito anti-incrustação. No caso de recipientes de polimerização com parede interior feita de aço inoxidável ou de outros aços, é mais provável a ocorrência de incrustações do polímero do que no caso de recipientes revestidos com vidro. Durante a polimerização em emulsão é mais provável a formação de incrustações de polímero do que na polimerização em suspensão.

Além disso, quando o monômero a polimerizar é o estireno, α -metilestireno, acrilatos, acrilonitrilo e similares, o monômero tem uma capacidade de dissolução dos revestimentos formados pelos métodos anti-incrustações referidos antes de tal modo forte que o revestimento pode ser parcial ou totalmente dissolvido, impedindo que a deposição de incrustações de polímero nas superfícies da parede interior e nas restantes partes do recipiente de polimerização possa ser eficazmente evitada. Neste caso, se se utilizar um recipiente de polimerização de aço inoxidável, tal como se referiu antes, há uma forte probabilidade de



se formarem incrustações de polímero nas superfícies da parede interior, etc..

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Um objectivo da presente invenção é proporcionar um método capaz de impedir eficazmente a formação de incrustações de polímero sem os problemas referidos antes e particularmente sem a possibilidade de corar os polímeros obtidos e proporcionar composições líquidas anti-incrustações para utilizar no referido método.

Assim, a presente invenção proporciona, como meio para conseguir o referido objectivo, um método para evitar a formação de incrustações de polímero na polimerização de um monómero que tem uma ligação dupla etilénica, num recipiente de polimerização, que consiste em efectuar a referida polimerização num recipiente de polimerização que tem um revestimento obtido mediante a aplicação às superfícies da parede interior do referido recipiente de polimerização de uma composição líquida que contém:

(A) um composto orgânico contendo pelo menos um grupo escolhido entre um grupo sulfónico ($-SO_3H$) e um grupo carboxilo, podendo cada grupo formar um sal, e que tem um peso molecular menor ou igual a 1 000; e

(B) um composto insolúvel na água e que tem uma banda de absorção no intervalo da luz visível de 540 a 750 nm;

em que os compostos (A) e (B) foram dissolvidos ou dispersos em:

(C) um dissolvente orgânico à base de éster, tendo um pH menor ou igual a 3; e, em seguida, secar a composição líquida que se aplicou.

A presente invenção proporciona também composições líquidas anti-incrustação de polímero para utilização na polimerização de um monômero que tem uma ligação dupla etilênica, que consiste em dissolver ou dispersar:

(A) um composto orgânico que contém pelo menos um grupo escolhido entre um grupo sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) e um grupo carboxilo, podendo cada grupo formar um sal, e que tem um peso molecular menor ou igual a 1 000; e

(B) um composto insolúvel na água e que tem uma banda de absorção no intervalo da luz visível de 540 a 750 nm; em

(C) um dissolvente orgânico à base de éster, tendo um pH menor ou igual a 3.



De acordo com a presente invenção, o revestimento obtido mediante aplicação e secagem da composição líquida tem uma boa durabilidade e é insolúvel no monômero que tem uma ligação dupla etilênica ou na água; portanto o revestimento não é dissolvido nem se solta de modo nenhum no sistema de polimerização. Consequentemente, de acordo com a presente invenção, não há o perigo de os polímeros preparados apresentarem coloração, de modo que se obtêm polímeros que têm um elevado grau de branqueamento com um valor de L igual a 70 ou superior.

Além disso, a formação de incrustações de polímero pode ser eficaz e seguramente impedida, independentemente das condições de polimerização, tais como o tipo de monômeros, o tipo de polimerização, o material que constitui a parede interior dos recipientes de polimerização, etc.. Quer dizer, pode impedir-se eficazmente a formação de incrustações de polímero em quaisquer polimerizações de monômeros por polimerização em suspensão, polimerização em emulsão, polimerização em massa, polimerização em solução ou polimerização em fase gasosa ou no caso da polimerização num recipiente de polimerização de aço inoxidável ou revestido por vidro ou no caso de se utilizar um catalisador de polimerização que apresente um forte efeito oxidante. Nestas condições, a operação de remoção das incrustações de polímero não é necessária em cada experiência de polimerização; portanto, a produtividade aumenta acentuadamente além de que se obtém uma produção estável de polímeros de elevada qualidade.



DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DAS VARIANTES PREFERIDAS

(A) Composto orgânico que contém um grupo sulfônico ou um grupo carboxilo

O componente (A) é um composto orgânico que contém pelo menos um grupo escolhido entre um grupo sulfônico ($-SO_3H$) e um grupo carboxilo e tem um peso molecular de 1 000 ou inferior.

Estes compostos orgânicos incluem, por exemplo, ácidos orgânicos, tais como ácido tereftálico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácido 1-dodecanodissulfônico, ácido benzóico, ácido láurico, ácido sulfanílico, ácido p-estirenosulfônico, ácido propiônico, ácido salicílico, ácido cobre-ftalocianina-tetrassulfônico, cloridrato de glicina, ácido urocânico, ácido L-ascórbico, ácido D-isoascórbico, ácido clorogênico, ácido cafeínico, ácido p-toluenossulfônico, ácido sórbico e ácido B-naftoquinona-4-sulfônico. Estes ácidos orgânicos podem estar presentes sob a forma de sais de metais alcalinos, tais como sais de sódio, potássio ou de lítio, ou sais de amônio. Estes compostos podem ser utilizados isoladamente ou em associação de dois ou mais.

Como componente (A) utilizam-se de preferência ácido tereftálico, ácido sulfanílico, ácido salicílico, cloridrato de glicina, ácido L-ascórbico, ácido D-isoascórbico, ácido clorgênico, ácido cafeínico, ácido p-toluenossulfônico, ácido sórbico e sais de metais alcalinos destes ácidos orgânicos.



Desde que os compostos orgânicos tenham um peso molecular igual a 1 000 ou inferior, de preferência 500 ou inferior, podem ser facilmente dissolvidos no dissolvente (C) descrito antes; e, portanto, é possível obter uma solução líquida uniforme para impedir a incrustação de polímeros mediante dissolução do composto orgânico no dissolvente (C). Após a aplicação líquida uniforme às superfícies da parede interior, etc. e a respectiva secagem, podem obter-se revestimentos uniformes e conseguir-se um efeito suficiente para impedir a formação de incrustações.

Ao contrário do que se referiu antes, quando os compostos orgânicos têm um peso molecular superior a 1 000, mesmo se tiverem um grupo sulfônico ou um grupo carboxilo, são dificilmente solúveis nos dissolventes orgânicos à base de éster e são susceptíveis de formar sedimentos; deste modo, origina-se um estado não uniforme quando se tenta preparar a solução. Consequentemente, se se aplicar às superfícies da parede interior uma composição líquida obtida mediante dissolução de um destes compostos de peso molecular mais elevado num dissolvente, e subsequente secagem, formam-se revestimentos não uniformes não sendo possível evitar suficientemente a formação de incrustações.

(B) Composto com uma banda de absorção no intervalo da luz visível

O componente (B) é insolúvel na água e tem uma banda de absorção num intervalo da luz visível de 540 a 750 nm, de prefe-



rência 550 a 660 nm. O valor de $\log k$ (em que k representa o coeficiente de extinção molar da referida banda de absorção) é de preferência igual a 3 ou superior e mais vantajosamente igual a 4 ou superior.

São exemplos destes compostos os corantes, tais como Violeta Solvente C.I. 21 e 27; Azul Solvente C.I. 2, 11, 12, 25, 35, 36, 55 e 73; Verde Solvente C.I. 3; Castanho Solvente C.I. 3, 5 e 20; e Negro Solvente C.I. 3, 5, 7, 23 e 123, que podem ser utilizados isoladamente ou em associação de dois ou mais; entre estes, preferem-se o Azul Solvente C.I. 2, 11 e 36; Verde Solvente C.I. 3; Castanho Solvente C.I. 3, 5 e 20; e Negro Solvente C.I. 3,5 e 7.

O componente (B) é insolúvel na água e, portanto, serve para preparar revestimentos obtidos mediante aplicação e secagem das composições líquidas anti-incrustações da presente invenção, que são insolúveis na água.

Surpreendentemente, a requerente descobriu que um composto que tenha uma banda de absorção no intervalo da luz visível de 540 a 750 nm, tal como o componente (B), tem uma função de impedir a formação de incrustações de polímero quando utilizado como revestimento nas superfícies da parede interior do recipiente de polimerização.



(C) Dissolvente orgânico à base de éster

Por dissolvente orgânico à base de éster utilizado como componente (C) entende-se um dissolvente orgânico que contém um ester de ácido orgânico como componente principal, contendo de preferência 30 % em peso ou mais de éster de ácido orgânico. Pode conter, por exemplo, água, álcoois, cetonas, éteres ou similares em uma quantidade de 70 % em peso ou inferior, por exemplo.

Como exemplos de ésteres de ácido orgânico referem-se formato de metilo, formato de etilo, formato de butilo, formato de amilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, acetato de sec.-butilo, acetato de isobutilo, acetato de amilo, acetato de isoamilo, acetato de metilamilo, acetato de 2-etilbutilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de butilo, propionato de isobutilo, propionato de amilo, butirato de metilo, butirato de etilo, butirato de butilo, butirato de isoamilo, lactato de metilo, lactato de etilo, lactato de butilo, oxalato de dietilo e oxalato de dibutilo. Entre os ésteres preferem-se o formato de metilo, formato de etilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, propionato de metilo e propionato de etilo. Estes ésteres podem ser utilizados isoladamente ou em associação de dois ou mais.



Os dissolventes mistos que contêm outros dissolventes incluem, por exemplo, misturas de dissolventes tais como um éster com um álcool, tal como metanol, etanol, álcool n-propílico, ou similares com uma cetona, tal como acetona, metiletilcetona ou similares, em dissolvente etéreo, tal como éter dietílico, 1,4-dioxano ou similares, ou com água.

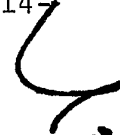
PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES LÍQUIDAS ANTI-INCRUSTAÇÃO

As composições líquidas anti-incrustação podem ser preparadas dissolvendo ou dispersando o componente (A) e o componente (B) no componente (C), que é o dissolvente. A concentração total do componente (A) e do componente (B) não é limitada desde que seja possível obter o peso de revestimento pretendido, isto é, um peso total pretendido para os componentes (A) e (B) por unidade de superfície. Normalmente, esta concentração está compreendida entre cerca de 0,01 % e cerca de 30 % em peso, vantajosamente entre cerca de 0,05 % e cerca de 15 % em peso. A proporção de componente (B) está normalmente compreendida entre 0,1 e 500 partes em peso, de preferência entre 1 e 200 partes em peso, por 100 partes em peso do componente (A). Se o teor do componente (B) for demasiado pequeno em relação ao componente (A), o revestimento pode ser dissolvido e removido pela água quando se lava com água mesmo se se tiver efectuado a secagem da composição líquida anti-incrustação após a aplicação. Se a proporção do componente (B) for demasiado grande em relação ao

componente (A), o revestimento pode ser dissolvido e removido por um monômero que tenha uma capacidade de dissolução muito forte, tal como estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo ou similares, durante a polimerização.

As composições líquidas anti-incrustação de polímero de acordo com a presente invenção devem ter um pH igual a 3 ou inferior, de preferência igual a 2 ou inferior. Por este motivo, se o líquido preparado tiver um valor de pH superior a 3, deverá controlar-se o pH mediante adição de um agente de ajustamento do pH. Se a composição líquida anti-incrustação tiver um valor de pH inferior a 3, o revestimento obtido é insolúvel no monômero que tem uma ligação dupla etilênica. A insolubilidade do revestimento no referido monômero ou na água aumenta à medida que diminui o pH do líquido. Os agentes de ajustamento do pH que podem ser adicionados à composição líquida incluem, por exemplo, ácidos inorgânicos, tais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido azótico, ácido perclórico e similares.

Quando a composição líquida anti-incrustação de polímero tiver um valor de pH igual a 3 ou inferior devido à acção do grupo sulfônico ou carboxílico contido no componente (A), não é necessário adicionar um agente de ajustamento de pH, mas se se pretender diminuir o valor de pH do líquido, por exemplo para 2 ou menos, pode ser necessário adicionar um agente de ajustamento do pH.



FORMAÇÃO DO REVESTIMENTO

Aplica-se a composição líquida anti-incrustação de polímero às paredes interiores do recipiente de polimerização e, em seguida, seca-se suficientemente, depois do que se lava com água, caso seja necessário, para se obter o revestimento. A secagem pode ser efectuada a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 100° C, por exemplo.

De preferência, aplica-se a composição líquida anti-incrustação de polímero não apenas à superfície da parede interior do recipiente de polimerização mas também a outras partes com as quais o monómero contacta durante a polimerização, para formar o revestimento sobre essas partes. Por exemplo, de preferência aplica-se a solução de revestimento ao veio de agitador, às pás de agitação, condensadores, colectores, bobinas de busca, pernos, porcas, etc., de modo a formar um revestimento sobre eles. Particularmente, deve formar-se um revestimento mediante aplicação da solução de revestimento nas pás de agitação, veio do agitador e nas chicanas.

Com maior preferência, para a formação do revestimento, aplica-se a composição líquida anti-incrustação de polímero às partes com as quais os monómeros não contactam durante a polimerização mas sobre as quais o polímero pode formar incrustações, por exemplo partes do sistema de recuperação de monómero que não

reagiu, tais como superfícies interiores, etc., do equipamento e da tubagem do sistema de recuperação. Especificamente, estas partes incluem as superfícies interiores das colunas de destilação de monómero, condensadores, tanques de armazenagem de monómero e válvulas.

O método de aplicação da solução de revestimento não é particularmente limitativo e inclui, por exemplo, o revestimento com trincha, revestimento por pulverização, o método de enchimento do recipiente de polimerização com a solução de revestimento seguido do seu escoamento e os métodos de revestimento automático, tal como se descrevem nas publicações de patente de invenção japonesa para exame prévio (KOKAI) Nºs 57-61001 (1982) e 55-36288 (1980) e nas publicações de patente de invenção japonesa (KOHYO) Nºs 56-501116 (1981) e 56-501117 (1981) e na publicação da patente de invenção japonesa para exame prévio (KOKAI) Nº 59-11303 (1984), etc.

O processo de secagem das superfícies revestidas húmidas obtidas mediante aplicação da composição líquida anti-incrustação de polímero também não é limitativo. Podem-se utilizar os métodos indicados a seguir. Designadamente, pode utilizar-se um método que consiste em, após aplicação da solução, soprar ar quente a uma temperatura elevada apropriada sobre a superfície revestida e um método que consiste em aquecer previamente a uma temperatura compreendida entre 30^o C e 80^o C a super-



fície da parede interior do recipiente de polimerização e as superfícies das restantes partes a revestir e aplicar directamente uma composição líquida anti-incrustação de polímero sobre as superfícies da parede interior aquecidas, etc.. Após secagem, lavam-se as superfícies revestidas com água se necessário.

O revestimento assim obtido apresenta normalmente um peso, de preferência, de $0,001 \text{ g/m}^2$ ou superior e mais vantajosamente compreendido entre $0,01$ e 2 g/m^2 . Se o peso de revestimento for inferior a $0,001 \text{ g/m}^2$, é difícil conseguir o efeito anti-incrustação de polímero sobre a totalidade das superfícies revestidas.

A operação de revestimento pode ser efectuada em cada uma a dez partidas de polimerização. O revestimento formado tem uma boa durabilidade e conserva a acção anti-incrustação; deste modo, a operação de revestimento não é necessariamente efectuada de cada vez que se efectua uma partida de polimerização. Assim, a produtividade aumenta.

POLIMERIZAÇÃO

Após a formação do revestimento sobre as superfícies da parede interior do recipiente de polimerização, e de preferência das outras partes com as quais o monómero contacta durante a polimerização, mediante tratamento de revestimento, efectua-se



a polimerização de acordo com os procedimentos convencionais. Quer dizer, introduzem-se no recipiente de polimerização um monômero que tem uma ligação dupla etilênica, um iniciador de polimerização e opcionalmente um meio de polimerização tal como água, etc., um agente de suspensão, um agente dispersante sólido, um agente dispersante tal como agentes tensioactivos não iônicos ou aniônicos, após o que se efectua a polimerização de acordo com os processos convencionais.

Um monômero que tem uma ligação dupla etilênica ao qual se pode aplicar o método da presente invenção pode incluir, por exemplo, halogenetos de vinilo, tais como cloreto de vinilo; ésteres de vinilo, tais como acetato de vinilo e propionato de vinilo; ácido acrílico, ácido metacrílico e os respectivos ésteres e sais; ácido maleico, ácido fumárico e os respectivos ésteres e anidridos; e monômeros de dieno, tais como butadieno, cloropreno e isopreno; bem como estireno, acrilonitrilo, vinilideno halogenados e éteres vinílicos.

Não há também limitações particulares sobre o tipo de polimerização ao qual é aplicável o método da presente invenção. A presente invenção é eficaz em qualquer tipo de polimerização, tal como polimerização em suspensão, polimerização em emulsão, polimerização em solução, polimerização em massa e polimerização em fase gasosa. Particularmente, o presente método é mais apropriado para polimerização num meio aquoso, tais como polimeri-

zação em suspensão ou polimerização em emulsão.

Em seguida, apresentam-se as condições gerais para cada tipo de polimerização.

No caso da polimerização em suspensão ou em emulsão, introduz-se primeiramente no recipiente de polimerização água e um agente dispersante e, em seguida, introduz-se um iniciador de polimerização. Subsequentemente, faz-se o vácuo no interior do recipiente de polimerização até uma pressão compreendida entre 0,1 e 760 mmHg e depois introduz-se o monômero (após o que a pressão no interior do recipiente de polimerização atinge um valor compreendido entre 0,5 e 30 kgf/cm².g). Em seguida, efectua-se a polimerização a uma temperatura compreendida entre 30° C e 150° C. Durante a polimerização podem adicionar-se um ou mais de entre água, um agente dispersante e um iniciador de polimerização, caso seja necessário. A temperatura de reacção durante a polimerização difere conforme o tipo de monômero a polimerizar. Por exemplo, no caso da polimerização do cloreto de vinilo, efectua-se a polimerização a uma temperatura compreendida entre 30° C e 80° C; no caso da polimerização do estireno, efectua-se a polimerização a uma temperatura compreendida entre 50° C e 150° C. Pode considerar-se a polimerização como completa quando a pressão no interior do recipiente de polimerização descer para um valor compreendido entre 0 e 7 kgf/cm².g ou quando a água de arrefecimento que passa através de uma camisa em torno do reci-

piante de polimerização tiver quase a mesma temperatura no ponto de entrada e à saída (ou seja quando a libertação de calor devido à reacção de polimerização tiver terminado). A água, o agente dispersante e o iniciador da polimerização podem ser utilizados na polimerização em quantidades de 20 a 500 partes em peso, 0,01 a 30 partes em peso e 0,01 a 5 partes em peso; respectivamente, para 100 partes em peso do monómero.

No caso da polimerização em solução, pode utilizar-se como meio de polimerização em vez da água um dissolvente orgânico, tal como tolueno, xileno ou piridina. O agente dispersante é utilizado opcionalmente. As outras condições são geralmente iguais às descritas para as polimerizações em suspensão e em emulsão.

No caso da polimerização em massa, após ter-se feito o vazio no recipiente de polimerização até uma pressão compreendida entre 0,01 mmHg e cerca de 760 mmHg, introduzem-se um monómero e um iniciador de polimerização no recipiente de polimerização e depois efectua-se a polimerização a uma temperatura compreendida entre -10° C e 250° C. Os processos específicos de polimerização em massa incluem, por exemplo, polimerização em massa em fase líquida e polimerização em fase gasosa para o cloreto de vinilo.

A aplicação à polimerização do método para impedir a formação de incrustações de acordo com a presente invenção torna



possível evitar a deposição de incrustações de polímero, independentemente dos materiais que constituem a parede interior, etc. do recipiente de polimerização. Por exemplo, este método pode impedir a deposição de incrustações de polímero mesmo no caso em que a polimerização é efectuada num recipiente de polimerização feito de aço, incluindo aço inoxidável, ou revestido com vidro.

Quaisquer produtos aditivos convencionalmente adicionados ao sistema de polimerização podem ser utilizados sem limitação. Mais especificamente, o método da presente invenção pode eficazmente impedir a deposição de polímeros mesmo nos sistemas de polimerização que contêm os seguintes aditivos: por exemplo, catalisadores de polimerização, tais como peroxineodecanoato de t-butilo, peroxidicarbonato de bis(2-etil-hexilo), peróxido de 3,5,5-trimetil-hexanoílo, peroxineodecanoato de α -cumilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclo-hexanona, peroxipivalato de t-butilo, peroxidicarbonato de bis(2-etil-hexilo), peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de 2,4-diclorobenzoílo, peroxidicarbonato de di-isopropilo, α, α' -azobisisobutironitrilo, α, α' -azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo, peroxidissulfato de potássio, peroxidissulfato de amônio, hidroperóxido de p-mentano; agente de suspensão constituídos por compostos poliméricos naturais ou sintéticos, tais como álcoois polivinílicos parcialmente saponificados, ácidos poliacrílicos, copolímero de acetato de vinilo/anidrido maleico, derivados de celulose, tais como hidroxipropilmetilcelulose, e gelatina; agentes dispersantes sólidos,

tais como fosfato de cálcio e hidroxiapatite; agentes emulsio-
nantes não aniônicos, tais como monolaurato de sorbitano, trio-
leato de sorbitano e éter polioxietileno-alquílico; agentes
emulsionantes aniônicos, tais como laurilsulfato de sódio, alquil
benzenossulfonatos de sódio, tais como dodecilbenzenossulfonato
de sódio e dioctilsulfossuccianato de sódio; cargas, tais como
carbonato de cálcio e óxido de titânio; agentes estabilizantes,
tais como sulfato tribásico de chumbo, estearato de cálcio,
dilaurato de dibutil-estanho e mercaptano de dioctil-estanho;
lubrificantes, tais como cera de arroz, ácido esteárico e álcool
cetílico; plastificantes, tais como DOP e DBP; agentes de trans-
ferência de cadeia, tais como mercaptanos, tais como t-dodecil-
-mercaptano, e tricloroetileno; e agentes para ajustar o pH.

Embora não se conheça o mecanismo pelo qual é impedida
a deposição de incrustação de polímero de acordo com a presente
invenção, presume-se que o revestimento constituído pelo compo-
nente (A) e pelo componente (B) tem uma acção de inibição da
adsorção anormal dos monómeros que têm uma ligação dupla etilé-
nica e estão presentes no sistema de polimerização, os quais
inicialmente se condensam formando um polímero nas superfícies
da parede interior do recipiente de polimerização.

EXEMPLOS

Em seguida, descreve-se o método da presente invenção com o auxílio de exemplos práticos e de exemplos comparativos. Em cada um dos quadros apresentados a seguir. os números de experiências assinalados com * (asterisco) indicam Exemplos Comparativos e os outros Números de Exemplos referem-se a Exemplos práticos da presente invenção.

EXEMPLO 1

Efectua-se a polimerização do modo indicado a seguir utilizando um recipiente de polimerização de aço inoxidável, com uma capacidade interior de 1 000 litros e provido de um agitador.

Em cada experiência, dissolvem-se primeiro um componente (A) e um componente (B) num dissolvente (C) de modo a obter-se uma concentração total de 1 % em peso, tal como se indica no Quadro 1 para preparar uma composição líquida anti-incrustação de polímero. Determina-se o pH da solução e, quando necessário, adiciona-se um agente de ajustamento do pH. Aplica-se a composição líquida anti-incrustação de polímero sobre a parede interior e nas outras partes com as quais os monómeros entram em contacto durante a polimerização, tais como o veio do agitador, as pás de agitação e as chicanas. Em seguida, secam-se as paredes revestidas húmidas mediante aquecimento à temperatura de 50° C

durante 10 minutos, após o que se lava com água. No entanto, nos Exemplos Comparativos, a operação de revestimento é efectuada do modo que se indica a seguir. Na Experiência Nº 101, não se aplica a composição líquida anti-incrustação do polímero; nas Experiências Nºs 102 e 103 aplica-se uma composição líquida anti-incrustação de polímero que contém ou o componente (A) ou um componente (B); na Experiência Nº 104, aplica-se uma composição líquida anti-incrustação de polímero contendo os dois componentes (A) e (B) em dispersão em água; e na Experiência Nº 105 aplica-se uma composição líquida anti-incrustação com um pH superior a 3.

Subsequentemente, introduzem-se no recipiente de polimerização no qual se fez o revestimento pela operação de revestimento descrita antes, 400 kg de água, 200 kg de cloreto de vinilo, 250 g de álcool polivinílico parcialmente saponificado, 25 g hidroxipropilmetilcelulose e 75 g de peroxidicarbonato de di-isopropilo. Em seguida, efectua-se a polimerização à temperatura de 57° C com agitação. Depois de terminada a polimerização, determina-se a quantidade de incrustação de polímero formada na parede interior do recipiente de polimerização. Além disso, determina-se em cada Experiência a brancura do polímero obtido de acordo com o método descrito a seguir.

À temperatura de 160° C amassam-se durante 5 minutos, com um moinho de dois rolos, 100 partes em peso de um polímero, 1 parte em peso de um agente estabilizante TS-101 (produto de

Akishima Chemical Co.) e 0,5 parte em peso de um agente estabilizante C-100J (produto de Katsuta Kako Co.) e 50 partes em peso de um plastificante DOP e, em seguida, dá-se a forma de uma folha com 1 mm de espessura. Subsequentemente, coloca-se esta folha num molde medindo 4 cm x 4 cm x 1,5 cm (espessura) e molda-se sob aquecimento à temperatura de 160^o C e sob uma pressão de 65 a 70 kgf/cm² para preparar um espécime de ensaio. Determina-se o grau de clareza L deste espécime por meio da equação de diferença de cor de Hunter descrita em JIS Z 8730 (1980). O grau de brancura aumenta à medida que aumenta o valor de L.

Determina-se o valor L do modo descrito a seguir.

(1) Determina-se o valor de estímulo Y do sistema de cor XYZ por meio de colorimetria de estímulo triplo fotoelétrico utilizando o padrão de luz C, um colorímetro fotoelétrico (sendo a cor determinada por meio de um medidor de diferença de cor modelo Z-1001DP, comercializado por Nippon Denshoku Kogyo K.K.) de acordo com JIS Z 8722. Como condição geométrica para a iluminação e a recepção da luz, adopta-se a condição d definida na secção 4.3.1 de JIS Z 8722.

(2) Em seguida, calcula-se o L com base na equação:

$L = 10Y^{1/2}$ descrita em JIS Z 8730 (1980). Quanto mais próximo de 100 for o valor de L, mais elevada será a brancura e menor o grau de coloração.

Os resultados apresentam-se no Quadro 1.

QUADRO 1

Exp. Nº	Composição líquida anti-incrustação de polímero							Quantidade de incrustações de polímero (g/m ²)	Valor de L
	(A) Composto orgânico contendo -SO ₃ H ou -COOH	(B) Composto com uma banda de absorção a 540 - 750 nm	Relação em peso (A)/(B)	(C) Dissolvente (relação em peso)	Agente de ajustamento do pH	pH			
101*	—	—	—	—	—	—	1300	73	
102*	Ácido sórbico	—	100/0	Acetato de metilo	Ácido sulfúrico	1,5	1250	73	
103*	—	Negro Solvente CI 3	0/100	"	"	1,5	2	67	
104*	Ácido sórbico	"	100/100	Água/etanol (90/10)	"	1,5	1	68	
105*	"	"	100/100	Acetato de metilo	—	4,0	1	68	
106	"	"	100/100	"	Ácido sulfúrico	1,5	0	72,5	
107	Ácido tereftálico	Azul Solvente CI 2	100/200	Acetato de metilo/metanol (50/50)	Ácido fosfórico	2,0	1	73	
108	Ácido p-estireno-sulfúrico	Negro Solvente CI 123	100/500	Acetato de metilo/etanol (50/50)	Ácido clorídrico	2,5	1	71	
109	Sulfanilato de sódio	Violeta Solvente CI 21	100/250	Acetato de metilo	Ácido sulfúrico	2,0	1	72,5	
110	Ácido p-toluenossulfônico	Verde Solvente CI 3	100/200	Formato de etilo	Ácido perclórico	1,0	0	73	

QUADRO 1 (continuação)

Exp. NO	Composição líquida anti-incrustação de polímero							Quantidade de incrustações de polímero (g/m ²)	Valor de L
	(A) Composto orgânico contendo -SO ₃ H ou -COOH	(B) Composto com uma banda de absorção a 540 - 750 nm	Relação em peso (A)/(B)	(C) Dissolvente (relação em peso)	Agente de ajustamento do pH	pH			
111	Cloridrato de glicina	Castanho Solvente CI 20	100/100	Acetato de metilo/etanol (90/10)	Ácido fosfórico	2,0	1	71	
112	Ácido L-ascórbico	Negro Solvente CI 5	100/10	Acetato de isopropilo	Ácido sulfúrico	1,0	0	73	
113	Ácido cobre-ftalocianina-tetrassulfônico	Azul Solvente CI 73	100/50	Acetato de metilo/acetona (80/20)	Ácido azótico	0,5	0	73	
114	Ácido urocânico	Negro Solvente CI 23	100/20	Formato de butilo	Ácido fosfórico	0,2	0	73	
115	Ácido clorogênico	Negro Solvente CI 7	100/5	Lactato de butilo/acetona (50/50)	"	1,5	0	73	
116	Ácido D-isoascórbico	Negro Solvente CI 123	100/200	Oxalato de etilo/metanol (50/50)	"	1,0	0	73	
117	Ácido cafeínico	Azul Solvente CI 36	100/50	Formato de etilo	"	1,0	0	73	
118	Ácido sórbico	Negro Solvente CI 7	100/100	Acetato de metilo/etanol (40/60)	Ácido perclórico	3,0	0	72	

QUADRO 1 (continuação)

Exp. Nº	Composição líquida anti-incrustação de polímero						Quantidade de incrustações de polímero (g/m ²)	Valor de L
	(A) Componente orgânico contendo -SO ₃ H ou -COOH	(B) Composto com uma banda de absorção a 540 - 750 nm	Relação em peso (A)/(B)	(C) Dissolvente (relação em peso)	Agente de ajustamento do pH	pH		
119	"	"	100/100	"	"	2,0	0	72,5
120	"	"	100/100	"	"	1,0	0	73
121	"	"	100/100	"	"	0,5	0	73



EXEMPLO 2

Em cada uma das experiências indicadas no Quadro 2, aplica-se a composição líquida anti-incrustação de polímero às paredes interiores e às outras partes de um recipiente de polimerização de aço inoxidável com a capacidade de 22 litros com as quais o monômero entra em contacto, incluindo o veio do agitador e as pás de agitação e, em seguida, seca-se mediante aquecimento à temperatura de 50° C durante 5 horas, depois do que se lava com água para formar o revestimento.

No recipiente de polimerização no qual se fez o revestimento referido antes, introduzem-se 10 kg de água, 2,5 kg de estireno, 1,0 kg de acrilonitrilo, 2,4 kg de um látex SBR, 50 g de um agente emulsionante para a preparação de borrachas sintéticas por polimerização, fabricado por Harima Kasei Kogyo K.K. (marca comercial: BANDIS T-100 P), 2,0 g de NaOH, 30 g de t-dodecilmercaptano e 5,0 g peroxidissulfato de amônio e, em seguida, submete-se a polimerização com agitação à temperatura de 70° C durante 2 horas. Terminada a polimerização avalia-se a quantidade de incrustação de polímero depositado nas superfícies da parede interior do recipiente de polimerização. Os resultados obtidos apresentam-se no Quadro 2.

Os números das Experiências assinalados com * indicam exemplos comparativos. Quer dizer, na Experiência Nº 201 não se aplicou a composição líquida anti-incrustação de polímero; nas Experiências Nºs 202 e 203 aplicou-se ou o componente (A) ou um



componente (B); na Experiência Nº 204 aplicou-se uma composição líquida com um pH superior a 3.

Além disso, determina-se do modo descrito a seguir o grau de brancura (L) do polímero obtido em cada Experiência.

A 1 kg de látex polimérico adiciona-se 1 kg de uma solução de sulfato de magnésio a 2 % para provocar a agregação e a sedimentação. Separa-se por filtração o sedimento e lava-se com água quente a uma temperatura compreendida entre 80° C e 90° C, duas ou três vezes e em seguida seca-se à temperatura de 45° C durante 20 horas num secador de vazio para se obter uma resina. Coloca-se a resina assim obtida num molde com as dimensões de 9 cm x 9 cm x 0,1 cm (espessura) e molda-se sob aquecimento à temperatura de 195° C e sob uma pressão de 50 a 60 kgf/cm² para se obter um espécime de ensaio. Determina-se o grau de clareza L do espécime de ensaio do mesmo modo que no Exemplo 1.

Os Exemplos obtidos apresentam-se no Quadro 2.

QUADRO 2

Exp. Nº	Composição líquida anti-incrustação de polímero							Quantidade de incrustações de polímero (g/m ²)	Valor de L
	(A) Componente orgânico contendo -SO ₃ H ou -COOH	(B) Composto com uma banda de absorção a 540 - 750 nm	Relação em peso (A)/(B)	(C) Dissolvente (relação em peso metilo/etanol 50/50)	Agente de ajustamento do pH	pH			
201*	—	—	—	—	—	—	600	85	
202*	Ácido p-toluenossulfônico	—	100/0	Acetato de metilo/etanol 50/50	Ácido sulfúrico	1,5	570	85	
203*	—	Negro Solvente CI 7	0/100	"	"	1,5	10	77	
204*	Ácido p-toluenossulfônico	"	100/200	"	"	3,5	1	79	
205	"	"	100/200	"	"	1,5	0	84,5	
206	Ácido β-naftoquinona-4-sulfônico	Violeta Solvente CI 21	100/100	"	"	2,5	1	83	
207	Propionato de potássio	Castanho Solvente CI 20	100/100	"	"	3,0	1	83	
208	Ácido benzóico	Negro Solvente CI 5	100/100	Acetato de metilo	Ácido clorídrico	2,5	0	83	
209	Ácido urocânico	Negro Solvente CI 3	100/50	"	Ácido perclórico	0,5	0	84,5	
210	"	Negro Solvente CI 5	100/100	Formato de etilo	"	0,1	0	85	



QUADRO 2 (continuação)

Exp. NO	Composição líquida anti-incrustação de polímero						Quantidade de incrustações de polímero (g/m ²)	Valor de L
	(A) Componente orgânico contendo -SO ₃ H ou -COOH	(B) Composto com uma banda de absorção a 540 - 750 nm	Relação em peso (A)/(B)	(C) Dissolvente (relação em peso)	Agente de ajustamento do pH	pH		
211	Ácido urocânico	Negro Solvente CI 7	100/20	Lactato de metilo/metanol (50/50)	Ácido perclórico	0,5	0	85
112	"	Negro Solvente CI 23	100/100	Lactato de metilo/1,4-dioxano (90/10)	"	0,5	0	84
213	Ácido cafeínico	Azul Solvente CI 2	100/150	Formato de metilo	Ácido fosfórico	1,5	0	84
214	"	Azul Solvente CI 11	100/20	"	"	1,5	0	84
215	"	Azul Solvente CI 25	100/500	"	"	2,0	0	83
216	"	Azul Solvente CI 35	100/500	"	"	2,5	0	83
217	Ácido L-ascórbico	Verde Solvente CI 3	100/100	Acetato de metilo/metanol (80/20)	Ácido perclórico	2,5	0	83
218	Ácido clorogénico	Violeta Solvente CI 27	100/100	"	"	1,5	0	84
219	Ácido D-isoascórbico	Azul Solvente CI 36	100/100	"	"	1,5	0	84
220	Ácido sórbico	Negro Solvente CI 5	100/100	"	"	1,0	0	85
221	Ácido p-toluenossulfônico	Negro Solvente CI 3	100/100	"	"	1,0	0	85

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para a preparação de composições anti-incrustação de polímeros, utilizáveis na polimerização de um monômero que tem uma ligação dupla etilénica, caracterizado pelo facto de se dissolver ou se dispersar:

(A) um composto orgânico que contém pelo menos um grupo escolhido entre um grupo sulfónico e um grupo carboxilo, podendo cada grupo formar um sal, e que tem um peso molecular menor ou igual a 1 000; e

(B) um composto insolúvel na água e que tem uma banda de absorção no intervalo da luz visível de 540 a 750 nm; em

(C) um dissolvente orgânico à base de éster, tendo um pH menor ou igual a 3;

em quantidades tais que a concentração total dos componentes (A) e (B) esteja compreendida entre 0,01 e 30% em peso, e a quantidade de componente (B) esteja compreendida entre 0,1 e 500 partes em peso para 100 partes em peso de componente (A).

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o composto orgânico (A) ser escolhido entre ácido tereftálico, ácido sulfanílico, ácido salicílico, cloridrato de glicina, ácido L-ascórbico, ácido D-isoascórbico, ácido clorgénico, ácido cafeínico, ácido *p*-tolueno-sulfónico, ácido sórbico e os respectivos sais de metais alcalinos.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o composto (B) ter um log K (representando k o coeficiente de extinção molar da referida banda de absorção) maior ou igual a 3.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de se escolher o composto (B) entre o Solvente Violeta C.I. 21 e 27; o Solvente Azul C.I. 2, 11, 12, 25, 35, 36, 55 e 73; o Solvente Verde C.I. 3; o Solvente Castanho C.I. 3, 5 e 20; e o Solvente Negro C.I. 3, 5, 7, 23 e 123.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o dissolvente orgânico (C) conter 30% ou

mais de um éster de ácido orgânico.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de o éster de ácido orgânico ser escolhido entre formato de metilo, formato de etilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, propionato de metilo e propionato de etilo.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a composição líquida preparada ter um pH menor ou igual a 2.

8.- Método para evitar a formação de incrustações de polímero durante a polimerização de um monómero que tem uma ligação dupla etilénica, num recipiente de polimerização, caracterizado pelo facto de se efectuar a polimerização num recipiente de polimerização que tem um revestimento obtido mediante aplicação de uma composição líquida que contém:

(A) um composto orgânico que contém pelo menos um grupo escolhido entre um grupo sulfónico (SO_3H^-) e um grupo carboxilo, podendo cada grupo formar um sal, e que tem um peso molecular menor ou igual a 1 000; e

(B) um composto insolúvel na água e que tem uma banda de absorção no intervalo da luz visível de 540 a 750 nm; em solução ou dispersos em:

(C) um dissolvente orgânico à base de éster, tendo um pH menor ou igual a 3;
às paredes interiores do referido recipiente de polimerização seguido de secagem da composição líquida aplicada.

9.- Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de o revestimento ter um peso de 0,001 g/m² ou superior.

10.- Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de se revestir também previamente outras partes do recipiente de polimerização com as quais o monómero contacta durante a polimerização, além das suas superfícies interiores das paredes.

11.- Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de as referidas partes com as quais o monómero contacta incluírem pelo menos um elemento escolhido entre um veio de agitador, pás de agitação, chicanas, colectores, bobinas de busca e condensadores.

12.- Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de se revestir também previamente partes do sistema de recuperação do monómero que não reagiu com as quais este contacta.

13.- Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de o monómero ser pelo menos um composto escolhido entre halogenetos de vinilo; ésteres de vinilo; ácido acrílico, ácido metacrílico e os respectivos ésteres e sais; ácido maleico e ácido fumárico e os respectivos ésteres e anidridos; monómeros de dieno; compostos vinílicos aromáticos; acrilonitrilo; vinilidenos halogenados e éteres vinílicos.

14.- Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de se efectuar a polimerização como uma polimerização em suspensão, polimerização em emulsão, polimerização em solução, polimerização em massa ou uma polimerização em fase gasosa.

15.- Recipiente de polimerização, caracterizado pelo facto de ter na superfície interior da parede um revestimento obtido mediante aplicação de uma composição líquida que contém:

(A) um composto orgânico que contém pelo menos um grupo escolhido entre um grupo sulfónico (SO_3H^-) e um grupo carboxilo, podendo cada grupo formar um sal, e que tem um peso molecular menor ou igual a 1 000; e

(B) um composto insolúvel na água e que tem uma banda de absorção no intervalo da luz visível de 540 a 750 nm; em solução ou dispersos em:

(C) um dissolvente orgânico à base de éster, tendo um

pH menor ou igual a 3;
seguido de secagem da composição líquida aplicada.

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

