



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

(21) **PI0620711-1 A2**

(22) Data de Depósito: 26/12/2006
(43) Data da Publicação: 22/11/2011
(RPI 2133)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 2/38
C08F 2/00
C08F 20/06
C08F 20/00

(54) **Título:** MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS DE VINILA VIA RADICAL LIVRE

(30) **Prioridade Unionista:** 28/12/2005 US 11/275.370

(73) **Titular(es):** 3M Innovative Properties Company

(72) **Inventor(es):** Mark F. Ellis, Pater A. Stark

(74) **Procurador(es):** NELLIE ANNE DANIEL-SHORES

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006049284 de 26/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/079080 de 12/07/2007

(57) **Resumo:** MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO DE MONÓMEROS DE VINILA VIA RADICAL LIVRE. Trata-se de um método para a polimerização de monômeros de vinila polimerizáveis via radical livre que envolve a polimerização de monômeros de vinila (co)polimerizáveis em uma reação de batelada, sob condições essencialmente adiabáticas, na presença de um diluente não-reativo que possa permanecer no produto de polímero.



"MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS DE VINILA
VIA RADICAL LIVRE"

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a um método de polimeri-
zação de monômeros de vinila via radical livre em um reator
5 fechado.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os polímeros do monômero de vinila que são úteis,
por exemplo, como adesivos podem ser produzidos pelo volume
da polimerização de radical livre em um reator fechado sob
10 condições de reação essencialmente adiabáticas (consulte,
por exemplo, patente nº U.S. 5.986.011). Em algumas situaç-
ões, pode ser vantajoso adicionar solvente à batelada. Por
exemplo, os solventes podem ser usados para reduzir a carga
de calor na batelada ou até reduzir a viscosidade do políme-
15 ro no final da polimerização para facilitar a drenagem ou o
processamento subsequente. Tipicamente, todo solvente usado
tem que ser removido do produto de polímero. Por exemplo,
após a drenagem da mistura de reação, um aparelho como um
20 extrator e extrusor pode ser usado para remover qualquer
solvente que foi adicionado à batelada. O manuseio do sol-
vente pode ser, também, dispendioso devido aos equipamentos
adicionais que podem ser necessários para capturar o solven-
te para reutilização ou outros métodos de captura como uma
25 oxidação térmica podem ser requeridos para evitar que o sol-
vente seja expelido na atmosfera.

Freqüentemente, o produto de polímero fundido é
processado adicionalmente (por exemplo, para reduzir a fra-

gibilidade ou aumentar a pegajosidade), a fim de tornar o produto mais adequado para sua finalidade pela mistura em aditivos como plastificantes e taquificantes, por exemplo, enquanto ocorre a extrusão do polímero.

5 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Em vista do que fora mencionado anteriormente, admite-se que existe uma necessidade por métodos de preparo dos (co)polímeros de monômeros de vinila, sendo que a polimerização ocorra na presença de um diluente não-reativo que possa permanecer no produto de polímero. Adicionalmente, admite-se
10 que seria vantajoso se o diluente não-reativo fosse usado para modificar as propriedades do produto de polímero para torná-lo mais adequado para seu uso pretendido.

A presente invenção fornece um método de polimeri-
15 zação de monômeros de vinila via radical livre na presença de um diluente não-reativo que possa permanecer no produto de polímero. O método compreende:

(a) fornecimento de uma mistura não heterogênea que aceita (i) monômeros de vinila (co)polimerizáveis via radical livre, (ii) pelo menos um iniciador térmico de radicais
20 livres e (iii) diluente não-reativo opcional, em um reator fechado, sendo que a mistura compreende menos que cerca de 20% em peso de solvente dissolvido;

(b) desoxigenação da mistura se esta ainda não es-
25 tiver desoxigenada;

(c) aquecimento da mistura a uma temperatura suficiente para gerar radicais iniciadores suficientes de, pelo menos, um iniciador térmico de radicais livres a fim de ini-

ciar a polimerização;

(d) permitir que a mistura polimerize sob condições essencialmente adiabáticas para produzir uma mistura pelo menos parcialmente polimerizada;

5 (e) adição extra para a mistura pelo menos parcialmente polimerizada de pelo menos um iniciador térmico de radicais livres;

(f) desoxigenação da mistura parcialmente polimerizada se esta ainda não estiver desoxigenada e

10 (g) permitir que a mistura parcialmente polimerizada polimerize sob condições essencialmente adiabáticas para produzir uma mistura parcialmente polimerizada adicional.

sendo que o diluente não-reativo é adicionado ainda à mistura pelo menos parcialmente polimerizada da etapa

15 (d) se a mistura não heterogênea da etapa (a) não compreender diluente não-reativo e

sendo que o diluente não-reativo é opcionalmente adicionado à mistura pelo menos parcialmente polimerizada da etapa (d) se a mistura não heterogênea da etapa (a) não
20 compreender diluente.

Para uso na presente invenção, o termo "diluente" exclui especificamente solventes, por exemplo, solventes voláteis como tolueno, acetato de etila e acetona, que são tipicamente removidos do produto de polímero. O termo "não-reativo" refere-se a diluentes (ou carga) que não contêm
25 grupos etilenicamente insaturados de radicais livres reativos que podem co-reagir com os comônômeros do copolímero base ou funcionalidades que inibem, significativamente, a po-

limerização do monômero ou que, significativamente, fazem a transferência de cadeia durante a polimerização dos monômeros.

O diluente não-reativo pode reduzir a elevação da temperatura adiabática durante a reação pela absorção de uma porção do calor da reação e portanto, reduzindo a temperatura máxima da reação. A pressão de vapor e, assim, o acúmulo de pressão no reator é portanto reduzido também. Além disso, o diluente não-reativo pode reduzir a viscosidade do produto de polímero fundido. Adicionalmente, o diluente não-reativo pode ser, por exemplo, um taquificante ou plastificante (flexibilizante), que pode ser usado para afetar, de maneira vantajosa, as propriedades finais do produto de polímero. Em alguns casos, é mais fácil misturar um diluente não-reativo em monômeros não-reagidos (por exemplo, por causa da viscosidade mais baixa) ou antes dos monômeros estarem próximos de serem completamente polimerizados.

O método da invenção é, vantajosamente, executado em um reator fechado (isto é, não-contínuo). Embora sejam importantes na indústria, os reatores fechados são usados com menos freqüência para a polimerização por batelada (isto é, massa) de radical livre do que os processos contínuos.

A polimerização por volume de radical livre de monômero puro, tipicamente, envolve alto calor de reação, que aumenta a viscosidade da solução conforme o progresso da polimerização e a diminuição correspondente no coeficiente da transferência de calor do material reagente. Devido

a esses problemas, controlar a temperatura dos processos da polimerização por volume pode ser extremamente difícil. As dificuldades da transferência de calor da polimerização por volume de radical livre podem, freqüentemente, ser manipuladas no processo contínuo. Por exemplo, tanto a extrusão reativa quanto os reatores contínuos do misturador estático são úteis nos processos da polimerização por volume, por causa de sua alta capacidade de transferência de calor, devido às amplas áreas de transferência de calor por unidade de volume do reagente.

A principal dificuldade dos reatores fechados é que a transferência de calor por unidade de volume do reagente é fraca e se torna mais fraca ainda com um reator de maior tamanho. Porém, os reatores fechados são mais convenientes em determinadas circunstâncias com relação aos reatores contínuos. Por exemplo, um fabricante de químicos especiais que tende a produzir muitos produtos. Nesse caso, os reatores fechados podem ser benéficos devido à sua natureza multifuncional. Além disso, os custos econômicos de um reator fechado podem ser favoráveis em relação a um processo contínuo, devido à simplicidade relativa do equipamento deste.

Com o método da invenção, a polimerização por volume de radical livre dos monômero de vinila pode ser executada em um reator fechado, pois a presente invenção faz uso de iniciador(es) radical livre escolhido apropriadamente e reage em condições essencialmente adiabáticas em vez da abordagem convencional de controlar diretamente a tempe-

ratura de reação.

Conforme definidos no presente documento, "essencialmente adiabática" significa que o valor absoluto total de qualquer energia trocada para ou a partir da batelada (isto é, o monômero, o diluente não-reativo e o solvente op-
 5 cional) durante o curso da reação será de menos que cerca de 15% de energia total liberada devido à reação para o índice correspondente da polimerização que ocorreu durante o tempo que esta ocorreu. Expressado matematicamente, o critério es-
 10 sencialmente adiabático é:

$$\int_{t_1}^{t_2} \sum_{j=1}^N |q_j(t)| dt \leq f \cdot \int_{x_1}^{x_2} \Delta H_p(x) dx \quad (1)$$

onde f é cerca de 0,15, ΔH_p que corresponde ao calor da polimerização, x = conversão do monômero = $(M_0 - M) / M_0$ onde M é a concentração do monômero e M_0 é a concentração do monômero inicial, x_1 é a fração do polímero no começo da reação e
 15 x_2 é a fração de polímero devido à polimerização no final da reação, t é o tempo. t_1 é o tempo no começo da reação, t_2 é o tempo no final da reação e $q_j(t)$, sendo que $j=1 \dots N$ é a taxa de energia transferida para o sistema de reação dos circun-
 dantes de todos os fluxos das fontes de energia N no sistema.
 20 Exemplos de fontes de transferência de energia para $q_j(t)$, sendo que $j=1 \dots N$ incluem, mas não se limitam a, energia de calor conduzida para ou a partir da batelada da jaqueta do reator, energia requerida para aquecer componentes internos no equipamento de reação, como as lâminas agitadoras e o eixo

e energia de trabalho introduzida pela mistura da mistura de reação. Na prática da presente invenção, que tem f próximo a zero conforme é possível manter, preferencialmente, condições uniformes dentro de uma batelada durante a reação (isto é, manter condições de temperatura homogênea por toda uma batelada), o que ajuda a minimizar as variações de batelada à batelada em uma peça específica do equipamento, bem como minimizá-las quando reações forem feitas em reatores fechados de tamanhos diferentes (isto é, aumento ou diminuição em escala uniforme da reação).

Conforme apresentado na presente invenção, quando polimerizado apropriadamente, a polimerização descontrolada por volume de radical livre essencialmente adiabática em um reator fechado pode apresentar muitas vantagens: (1) Quando polimerizado adiabaticamente, pelo motivo no qual o equipamento de reação não está sendo usado para resfriar a mistura reagente, não há um gradiente de temperatura significativo nas paredes do equipamento de reação. Tal gradiente de temperatura pode prejudicar amplamente a distribuição de pesos moleculares do polímero pela produção de produto de alto peso molecular na camada-limite fria próxima à parede do reator, por causa da cinética da reação do radical livre bem conhecida pelos versados na técnica. Por exemplo, tais componentes de alto peso molecular podem degradar o desempenho do revestimento de um adesivo termofusível. (2) O equipamento de reação utilizado de acordo com o método da presente invenção é simples. (3) Por causa dos requerimentos de transferência de calor durante a reação serem eliminados, o

método da presente invenção aumenta em escala mais prontamente, a partir de um equipamento de escala laboratorial para um equipamento de produção em grande escala, do que os métodos de polimerização de temperatura controlada que dependem da área de transferência de calor disponível para controlar a temperatura de reação. (4) O equipamento de reação da polimerização contínua contém vários graus de "retromistura" sendo que há uma distribuição do tempo de permanência do material reagente no equipamento de reação. Alguns dos materiais reagentes podem permanecer no equipamento de reação por períodos de tempo prolongados para degradar o desempenho do produto, pelo ataque contínuo do iniciador radical livre para formar o polímero reticulado. Partículas em gel reticuladas podem degradar o desempenho do produto, como a lisura do revestimento de um adesivo termofusível.

Em outro aspecto, a presente invenção fornece um método de polimerização de monômeros de vinila via radical livre, na presença de uma carga que possa permanecer no produto de polímero. O método compreende:

(a) fornecimento de uma mistura que compreende (i) monômeros de vinila (co)polimerizáveis via radical livre, (ii) pelo menos um iniciador térmico de radicais livres e (iii) carga opcional, em um reator fechado, sendo que a mistura compreende menos que cerca de 20% em peso de solvente dissolvido;

(b) desoxigenação da mistura se esta ainda não estiver desoxigenada;

(c) aquecimento da mistura a uma temperatura sufi-

ciente para gerar radicais iniciadores suficientes de pelo menos um iniciador térmico de radicais livres a fim de iniciar a polimerização;

(d) permitir que a mistura polimerize sob condições essencialmente adiabáticas para produzir uma mistura pelo menos parcialmente polimerizada;

(e) adição extra à mistura pelo menos parcialmente polimerizada de pelo menos um iniciador térmico de radicais livres;

(f) desoxigenação da mistura parcialmente polimerizada se esta ainda não estiver desoxigenada e

(g) permitir que a mistura parcialmente polimerizada polimerize sob condições essencialmente adiabáticas para produzir uma mistura parcialmente polimerizada adicional;

sendo que a carga é adicionada ainda à mistura pelo menos parcialmente polimerizada da etapa (d) se a mistura da etapa (a) não compreender carga e

sendo que a carga é opcionalmente adicionada, pelo menos, à mistura parcialmente polimerizada da etapa (d) se a mistura da etapa (a) compreender carga.

A adição de carga pode ter benefícios similares como aqueles acima descritos para a adição de diluente não-reativo (isto é, redução da elevação da temperatura adiabática durante a reação pela absorção de uma porção do calor de reação e, portanto reduzindo a temperatura máxima de reação e facilitando a mistura nos monômeros ou na mistura de reação). Muito embora admita-se que a presença de carga possa produzir a mistura não homogênea, quando o volume da fase

monomérica estiver em excesso se comparado ao volume das partículas de carga, a mistura pode ser considerada essencialmente não-heterogênea.

Para uso na presente invenção, um "ciclo da reação" é definido como uma seqüência de processamento onde o(s) iniciador(es), monômeros (que não são opcionais no primeiro ciclo da reação, porém podem ser em ciclos subsequentes da reação), diluente não-reativo ou carga (que não são opcionais no primeiro ciclo da reação, porém podem ser opcionais em ciclos subsequentes da reação) e componentes opcionais são adicionados à batelada seguido de um ou mais reações essencialmente adiabáticas com aquecimento opcional entre estas.

DESCRIÇÃO DETALHADA

15 REATOR FECHADO

Um reator fechado é usado no método da presente invenção. Por reação em reator fechado entende-se que a reação de polimerização ocorre em um vaso sendo que o produto é drenado no final da reação, não continuamente enquanto reage. As matérias primas podem ser carregadas no vaso em um tempo anterior à reação, nas etapas ao longo do tempo de reação ou continuamente ao longo de um período de tempo enquanto reage e se permite que a reação proceda pela quantidade de tempo necessária para alcançar, nesse caso, as propriedades do polímero que incluem a quantidade de polimerização desejada, peso molecular, etc. Se necessário, aditivos podem ser misturados na batelada antes da drenagem. Quando o processamento é completo, o produto é drenado do

vaso de reação.

Um reator fechado típico para esta invenção compreenderá um vaso de pressão construído de material adequado para a polimerização, como aço inoxidável, que é comu-
5 mente usado para muitos tipos de polimerização de radical livre. Tipicamente, o vaso de pressão terá portas para o carregamento de matérias primas, remoção de produto, alívio de pressão emergência, pressurização do reator com gás inerte, puxamento de vácuo no espaço livre ("headspace") do
10 reator, etc. Tipicamente, o vaso é embutido parcialmente em uma jaqueta através da qual um fluido de transferência de calor (como água) passa para aquecer e resfriar o conteúdo do vaso. Tipicamente, o vaso contém um mecanismo de agitação como um eixo acionado por motor inserido neste, no qual
15 as lâminas de agitação são fixadas. Os equipamentos de reação por batelada disponíveis no mercado são, tipicamente, dimensionados na faixa de cerca de 37,9 a 75,708 litros (10 a cerca de 20.000 galões) e podem ser construídos de acordo com a necessidade do usuário ou podem ser comprados de fornecedores.
20

MONÔMERO DE VINILA POLIMERIZÁVEL VIA RADICAL LIVRE

Uma variedade de monômeros polimerizáveis via radical livre pode ser usada de acordo com o método da presente invenção. Monômeros típicos aplicáveis para essa invenção incluem, mas não se limitam àqueles monômeros de acrilato comumente usados para produzir adesivos sensíveis à
25 pressão de acrilato (PSA). A identidade e as quantidades relativas de tais componentes são bem conhecidas para os

versados na técnica. Os monômeros preferenciais, particularmente, dentre os monômeros de acrilato são os acrilatos de alquila, de preferência um éster de acrilato monofuncional insaturado de um álcool alquílico não-terciário, sendo
5 que o grupo alquila contém de 1 a cerca de 18 átomos de carbono. Incluídos dentre esta classe de monômeros estão, por exemplo, acrilato de isooctila, acrilato de isononila, acrilato de 2-etil hexila, acrilato de decila, acrilato de dodecila, acrilato de n-butila, acrilato de hexila, acrilato
10 to de octadecila, acrilato de 2-metil butila e misturas destes.

Opcionalmente e de preferência no preparo de um PSA, monômeros polares copolimerizáveis podem ser copolimerizados com os monômeros de acrilato para otimizar a adesão
15 da composição adesiva final para metais e, também, otimizar a coesão na composição adesiva final. Monômeros copolimerizáveis fortemente ou moderadamente polares podem ser usados.

Monômeros copolimerizáveis fortemente polares incluem mas não se limitam àqueles selecionados do grupo consistindo em ácido acrílico, ácido itacônico, acrilato de hidróxi alquila, acrilatos de cianoalquila, acrilamidas, acrilamidas substituídas e misturas destes. Um monômero copolimerizável fortemente polar de preferência constitui uma
20 quantidade menor, por exemplo, de até cerca de 25% em peso do monômero, com mais preferência de até 15% em peso da mistura de monômero. Quando monômeros copolimerizáveis fortemente polares estão presentes, o monômero acrilato de alqui-

la constitui, geralmente, uma quantidade maior dos monômeros na mistura que contém acrilato, por exemplo, pelo menos cerca de 75%, em peso, dos monômeros.

Monômeros copolimerizáveis moderadamente polares incluem, mas não se limitam àqueles selecionados do grupo que consiste em N-vinil pirrolidona, N,N-dimetil acrilamida, acrilonitrila, cloreto de vinila, ftalato de dialil e misturas destes. Um monômero copolimerizável moderadamente polar de preferência constitui uma quantidade menor, por exemplo, de até cerca de 40% em peso, com mais preferência de até 5% a 40% em peso da mistura de monômero. Quando monômeros copolimerizáveis moderadamente polares estão presentes, o monômero acrilato de alquila constitui, geralmente, pelo menos cerca de 60%, em peso, da mistura de monômero.

Outros monômeros úteis à presente invenção são os macromonômeros. O uso de macromonômeros copolimerizáveis via radical livre, descritos na patente nº U.S. 4.732.808, com a seguinte fórmula geral $X-(Y)_n-Z$ sendo que:

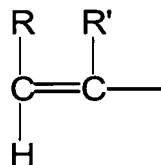
X é um grupo vinila copolimerizável com outro monômero(s) na mistura de reação;

Y é um grupo de ligação divalente; sendo que n pode ser zero ou um; e

Z é uma porção polimérica monovalente que tem uma temperatura de transição vítrea, T_g , maior que cerca de 20°C e peso molecular médio ponderal na faixa de cerca de 2.000 a cerca de 30.000 e é essencialmente não-reativo sob condições de copolimerização.

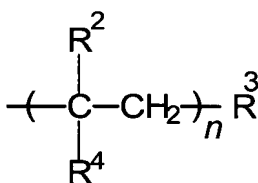
Esses macronômeros são, em geral, usados em mis-

turas com outros monômero(s) (co)polimerizável(s). Um macronômero preferencial descrito na patente n° U.S. 4.732.808 pode ser definido, ainda, como tendo um grupo X que tem a fórmula geral:

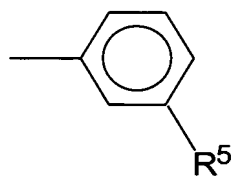


5 sendo que R é um átomo de hidrogênio ou um grupo -COOH e R' é um átomo de hidrogênio ou um grupo metil. A ligação dupla entre os átomos de carbono fornece uma porção copolimerizável capaz de copolimerizar com os outros monômero(s) na mistura de reação.

10 Um macronômero preferencial inclui um grupo Z que tem a fórmula geral:

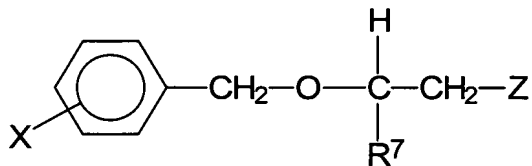
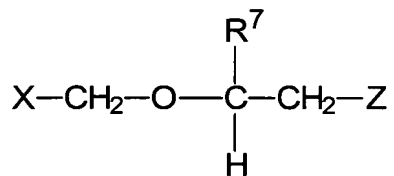
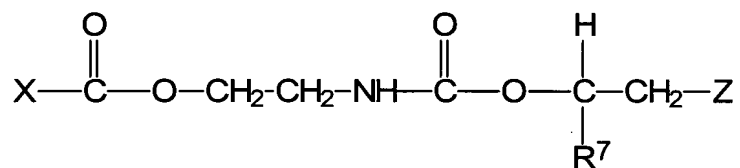
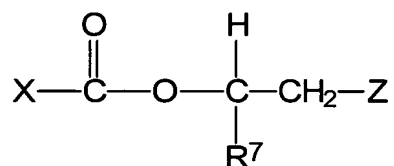


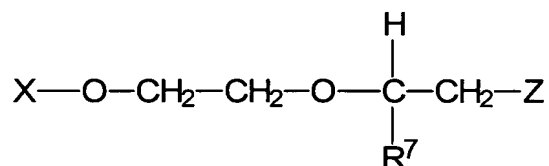
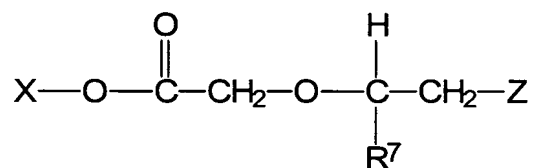
15 sendo que R² é um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila inferior (tipicamente C₁ a C₄), R³ é um grupo alquila inferior (tipicamente C₁ a C₄), n é um número inteiro de 20 a 500 e R⁴ é um radical monovalente selecionado do grupo que consiste em:



—CO₂R⁶ sendo que R⁵ é um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila inferior (tipicamente C₁ a C₄) e R⁶ é um grupo alquila inferior (tipicamente C₁ a C₄).

5 de preferência, o macronômero tem uma fórmula geral selecionada do grupo que consiste em:





sendo que R^7 é um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila inferior (tipicamente C_1 a C_4).

Os macronômeros preferenciais são, de modo prático, polímeros terminados que têm um grupo funcional simples (o grupo vinila) e são, às vezes, identificados como polímeros "semitelequélícos" (Vol. 27 "Functionally Terminal Polymers via Anionic Methods" D. N. Schultz et al., páginas 427 a 440, *Anionic Polymerization*, American Chemical Society [1981].) Tais macronômeros são conhecidos e podem ser preparados pelos métodos da presente invenção, apresentados por Milkovich et al. nas patentes nº U.S. 3.786.116 e 3.842.059. Conforme apresentado nessas patentes, o macronômero terminado com vinila é preparado pela polimerização aniônica do monômero polimerizável para formar um polímero vivo. Tais monômeros incluem aqueles tendo um grupo olefínico, como os compostos que contêm vinila. Polímeros vivos são preparados, de maneira conveniente, pelo contato do monômero com um hidrocarboneto metal alcalino ou um sal alcóxido na presença de um solvente orgânico inerte, que não participa ou interfere no processo de polimerização. Monômeros que são susce-

tíveis à polimerização aniônica são bem conhecidos. Espécies ilustrativas incluem compostos aromáticos de vinila como estireno, alfa-metil estireno, vinil tolueno e seus compostos isômeros ou não-aromáticos de vinila como metacrilato de metila. Outros monômeros suscetíveis à polimerização aniônica são úteis também.

O propósito do uso de um macronômero copolimerizável inclui, mas não se limita a permitir o revestimento por termofusão do PSA, porém aumenta a resistência coesiva da lâmina extrudada resfriada do PSA pela interação das porções Z pendentes na cadeia principal do polímero. O teor de macronômero usado está, geralmente, na faixa de cerca de 1% a cerca de 30%, de preferência cerca de 1% a cerca de 7% do peso total dos monômeros. O uso opcional dos tais macronômeros é incluído no escopo da presente invenção. Uma vantagem específica da presente invenção é a habilidade de copolimerizar os ditos macronômeros na cadeia principal do polímero corretamente. Na polimerização por volume isotérmico de temperatura mais baixa convencional, conforme o prosseguimento da polimerização, o macronômero pode se precipitar devido à imiscibilidade deste no polímero de acúmulo, impedindo a polimerização necessária do macronômero na cadeia principal do polímero. Na prática da presente invenção, devido às temperaturas elevadas obtidas em conversão alta, o uso correto dos macromonômeros copolimerizáveis via radicais livres foi demonstrado.

INICIADORES DE RADICAIS LIVRES

Muitos iniciadores térmicos de radicais livres são

conhecidos na técnica da polimerização do monômero de vinila e podem ser usados nesta invenção. Iniciadores térmicos de polimerização de radical livre típicos, que são úteis na presente invenção, são peróxidos orgânicos, hidroperóxidos orgânicos e iniciadores de grupo -azo que produzem radicais livres. Os peróxidos orgânicos úteis incluem mas não se limitam a compostos como peróxido de benzoila, peróxido de di-t-amila, peróxi benzoato t-butilam, 2,5-dimetila-2,5 Di-(t-butilperóxi)hexano, 2,5-dimetila-2,5-Di-(t-butilperóxi)hexeno-3 e peróxido de dicumila. Os hidroperóxidos orgânicos úteis incluem mas não se limitam a compostos como hidroperóxido de t-amila e hidroperóxido de t-butila. Iniciadores de grupo -azo incluem mas não se limitam a compostos VAZO™ produzidos pela DuPont, como VAZO™ 52 (2,2'-azobis(2,4-dimetilpentanonitrila)), VAZO™ 64 (2,2'-azobis(2-metilpropanonitrila)), Vazo™ 67 (2,2'-azobis(2-metilbutanonitrila)), and VAZO™ 88 (2,2'-azobis(ciclohexanocarbonitrila)).

Quando o(s) iniciador(es) são misturados nos monômeros, haverá uma temperatura superior àquela no momento em que a mistura começa a reagir substancialmente (taxa da elevação de temperatura tipicamente maior que cerca de 0,1°C/min para condições essencialmente adiabáticas). Essa temperatura, que depende de fatores que incluem a reação dos monômero(s), o teor relativo de monômero(s), o uso do iniciador(es) específico, os teores dos iniciador(es) usados e o teor de qualquer polímero, diluente não-reativo ou carga e/ou qualquer solvente na mistura de reação, será aqui definida como "tem-

peratura inicial de descontrolo". Como exemplo, conforme o teor de um iniciador aumenta, sua temperatura inicial de descontrolo na mistura de reação diminui. Em temperaturas abaixo da temperatura inicial de descontrolo, o prosseguimento do teor da polimerização será praticamente desprezível. Na temperatura inicial de descontrolo, presumindo a ausência de inibidores de reação e a presença de condições de reação essencialmente adiabáticas, a polimerização do radical livre começa a prosseguir a uma taxa significativa e a temperatura começa a se elevar de maneira acelerada, dando início a reação de descontrolo.

De acordo com a presente invenção, um teor suficiente de iniciador(es) é usado, tipicamente, para levar a polimerização à temperatura e conversão desejada. Se forem usados muitos iniciador(es), um excesso de polímero de baixo peso molecular será produzido, ampliando com isso a distribuição de pesos moleculares. Componentes de baixo peso molecular podem degradar o desempenho do produto de polímero. Se for usado pouco iniciador, a polimerização não prosseguirá de maneira apreciável e a reação irá prosseguir em uma taxa impraticável ou até mesmo ser interrompida. O teor de um iniciador individual usado depende de fatores que incluem sua eficiência, seu peso molecular, o(s) peso(s) molecular(es) dos monômero(s), o(s) calor(es) da reação do monômero(s), os tipos e teores de outros iniciadores incluídos, etc. Tipicamente, o teor total do iniciador usado está na faixa de cerca de 0,0005% em peso a cerca de 0,5% em peso e de preferência na faixa de cerca de 0,001% em peso a cerca de 0,1% em peso com

base no peso total dos monômero(s).

Quando mais de um iniciador é usado na reação, conforme o primeiro iniciador se esgota durante uma reação essencialmente adiabática (com o aumento da temperatura de reação correspondente), o segundo iniciador pode ser selecionado de modo que seja ativado termicamente no momento que o primeiro iniciador esteja sendo esgotado. Ou seja, conforme o primeiro iniciador é esgotado, a reação traz a mistura de reação à temperatura inicial de descontrole para o segundo iniciador na mistura de reação. Uma sobreposição é preferencial de modo que antes de um iniciador estar completamente esgotado outro iniciador é ativado (alcança sua própria temperatura inicial de descontrole). Sem uma sobreposição, a taxa de polimerização pode ficar lenta ou essencialmente parar, sem o aquecimento externo para trazer a mistura à temperatura inicial de descontrole do próximo iniciador na série. Esse uso de aquecimento externo invalida um dos benefícios do processo da invenção pela adição da distribuição potencial para temperatura não-uniforme na mistura de reação devido ao aquecimento externo. Entretanto, a polimerização ocorre, ainda, sob condições essencialmente adiabáticas.

Até a temperatura aumentar em direção à temperatura inicial de descontrole para um iniciador individual na batelada, o iniciador está essencialmente inativo, não decompondo de forma apreciável para formar radicais livres. Este permanecerá inativo até que a temperatura de reação aumente em direção à sua temperatura inicial de descontrole na mistura de

reação e/ou até ser aplicado calor externo.

A sucessão de um iniciador se esgotando e outro alcançando sua temperatura inicial de descontrole pode continuar conforme a temperatura se eleva para, praticamente, qualquer número de iniciadores térmicos no sistema de reação. No limite, uma sucessão de praticamente um número infinito de iniciadores diferentes poderia ser usada, com sobreposição quase completa das faixas de temperatura ativas entre iniciadores adjacentes na sucessão para ocasionar a polimerização e a elevação da temperatura adiabática correspondente. Nesse caso, a quantidade de cada iniciador usado precisaria ser, na prática, infinitesimalmente pequena para não ampliar de forma prejudicial a distribuição de pesos moleculares.

De modo prático, para minimizar os requerimentos de manuseio da matéria prima, um número mínimo razoável de iniciadores deve ser usado para atingir o teor desejado da polimerização adiabática e obter as propriedades do polímero necessárias. Tipicamente, são usados de 1 a 5 iniciadores diferentes (mais tipicamente 2 a 5) são usados durante um círculo de reação específico. Em algumas circunstâncias, pode ser vantajoso usar 2, 3, 4 ou 5 iniciadores diferentes por ciclo de reação.

Para estimar o teor da sobreposição entre os iniciadores sucessivos em uma série durante uma polimerização essencialmente adiabática, técnicas padrões de modelagem da polimerização podem ser empregadas (consulte, por exemplo, W. H. Ray, "On the Mathematical Modeling of Polymerization

Reactors," *J. Macromol. Sci. Macromol. Chem.*, C8(1), 1, 1972).

Alternativamente, uma polimerização essencialmente adiabática pode ser conduzida (por exemplo, usando um calorímetro adiabático de reação de pequena escala) e o perfil de temperatura pode ser medido para um conjunto de iniciadores específicos. Com base nas taxas de decomposição conhecidas dos iniciadores e o perfil de temperatura medido, a concentração de cada iniciador versus o tempo pode ser calculada. O cálculo envolve a resolução da seguinte equação diferencial para I_i versus o tempo para cada iniciador i na polimerização essencialmente adiabática ($i=1$ para n , em que n é o número de iniciadores no sistema reagente):

$$\frac{dI_i}{dt} = -k_i I_i$$

Aqui, I_i representa a concentração do iniciador i em um tempo dado, t representa tempo e k_i é a taxa que depende da taxa de decomposição constante para o iniciador i . A taxa constante k_i é comumente representada pela relação de Arrhenius da fórmula $k_i = k_{\text{ref},i} \exp\{-E_{a,i}(1/T - 1/T_{\text{ref}})/R\}$, em que $E_{a,i}$ é a energia de ativação de decomposição do iniciador i , T é a temperatura absoluta, $k_{\text{ref},i}$ é o coeficiente da taxa de decomposição em uma temperatura de referência escolhida como $T_{\text{ref}} = 294$ K, e R é a constante universal do gás. A título de esclarecimento, o índice i para cada iniciador será definido como numerado de 1 a n , ordenado pela temperatura mais baixa à temperatura mais alta para

cada iniciador i , que produzir uma meia-vida em uma hora. As constantes $E_{a,i}$ e $k_{ref,i}$ podem ser estimadas a partir do conhecimento das características de decomposição dependentes da temperatura do iniciador i , dados comumente disponível
 5 junto à fabricantes comerciais de iniciadores de radicais livres. Por exemplo, conhecendo-se a meia-vida do iniciador i em duas temperaturas diferentes, $E_{a,i}$ e $k_{ref,i}$ podem ser estimados. Uma vez que I_i é calculado versus o tempo, mutipli-
 cando I_i de cada vez por k_i neste tempo, pode ser usado para
 10 determinar $-\left(\frac{dI_i}{dt}\right)$ versus o tempo pela substituição direta na equação da taxa para decomposição do iniciador. A plotagem
 $-\left(\frac{dI_i}{dt}\right)$ versus a temperatura, ilustra as faixas de sobreposi-
 ção da temperatura de cada iniciador.

No método da presente invenção, uma sobreposição
 15 mínima e máxima preferida das faixas de temperatura ativas, de dois ou mais iniciadores, durante uma reação essencialmente adiabática será da seguinte forma.

É preferencial que antes do $-\left(\frac{dI_i}{dt}\right)$, pelo menos, um
 (de preferência cada) iniciador i ($i \leq n-1$, $n > 1$, em que i
 20 $= 1, \dots, n$) diminua a cerca de 10% de seu valor máximo, o valor do $-\left(\frac{dI_{i+1}}{dt}\right)$ próximo iniciador para alcançar sua temperatura inicial de descontrolo na série aumentará para, pelo menos, cerca de 20% de seu valor máximo, conforme a temperatura de reação aumenta devido à polimerização essencialmente
 25 adiabática. Reagindo desta maneira, a polimerização essencialmente adiabática prosseguirá sem a necessidade de aqueci-

mento entre as temperaturas iniciais de descontrolo dos iniciadores.

É preferencial que antes do, $-\left(\frac{dI_i}{dt}\right)$ para pelo menos um (de preferência cada) iniciador i em uma série ($i > 1, n > 1$, em que $i = 1, \dots, n$) que alcança cerca de 30% de seu valor máximo, o iniciador anterior na série já alcançou seu valor máximo de $-\left(\frac{dI_{i-1}}{dt}\right)$, conforme a temperatura de reação aumenta devido à polimerização essencialmente adiabática. Reagindo desta maneira, o número de iniciadores usados será mantido em um número mínimo razoável.

Um iniciador específico usado é selecionado com base em suas características de decomposição térmica. Por exemplo, peróxido de dicumila e de di-*t*-amila têm características de decomposição por temperaturas similares para produzir radicais livres (ou seja, meia-vidas similares em várias temperaturas) e podem ser substitutos razoáveis para cada um em alguns casos. Além das características de decomposição por temperatura, outras considerações na seleção do iniciador podem ser incluídas como toxicidade e custo do iniciador e efeitos colaterais potenciais no sistema de polimerização (como a minimização de reticulação indesejada do polímero).

Iniciadores típicos, na ordem em que eles se tornam ativados, conforme as temperaturas aumentam, incluem: Vazo™ 52 (2,2'-azobis(2,4-dimetilpentanonitrila)), Vazo™ 88 (2,2'-azobis(ciclohexancarbonitrila)), peróxido de di-*t*-amila e hidroperóxido de *t*-amila. Estes iniciadores, para monômeros co-

muns sendo reagidos, são "espaçados" tipicamente em suas características de decomposição por temperatura para se sobreporem suficientemente para desempenhar a polimerização adiabática, sem a necessidade de aquecimento externo. Iniciadores diferentes ou adicionais podem ser necessários, dependendo do(s) monômero(s) empregado. Os fatores que afetam o(s) iniciador(es) empregados incluem, mas não se limitam a taxa de reação do(s) monômero(s), o calor de reação dos monômeros e a capacidade de calor da mistura de reação.

10 No caso de existir mais de um ciclo de reação, o(s) iniciador(es) para o primeiro ciclo de reação essencialmente adiabática são, tipicamente, selecionados para trazer a reação a um nível de temperatura/conversão em que a reação de polimerização, praticamente é interrompida, quando o iniciador(es) é, essencialmente, esgotado (ou seja, o(s) iniciador(s) são esgotados mais de 99%) e em que a viscosidade da solução é tal que a mistura de reação é resfriada antes do próximo ciclo de reação, o próximo iniciador(s), agente de transferência de cadeia opcional, monômeros adicionais opcionais, polímero opcional, etc. podem ser misturados na batelada. Esta viscosidade será, tipicamente, de menos que cerca de 200 Pa.s (200.000 centipoise) (viscosidade Brookfield na temperatura de mistura) para um sistema comum de reator fechado.

25 DILUENTE NÃO-REATIVO/CARGA

Os diluentes não-reativos ou cargas são usados nos métodos da presente invenção para reduzir a elevação da temperatura adiabática durante a reação pela absorção de

uma porção do calor de reação. Os diluentes não-reativos podem, também reduzir a viscosidade do produto de polímero fundido e/ou afetar, de maneira vantajosa, as propriedades finais do produto de polímero. Vantajosamente, o diluente não-reativo ou carga pode permanecer no produto de polímero em sua forma utilizável.

Os diluentes não-reativos adequados são os não-voláteis (ou seja, eles permanecem presentes e estáveis sob a polimerização e condições de processamento) e são compatíveis (miscíveis) na mistura. Os diluentes "não-voláteis" geram, tipicamente, menos que 3% de VOC (conteúdo orgânico volátil - "volatile organic content") durante a polimerização e o processamento. O termo "compatível" refere-se a diluentes que não exibem grande separação de fases da base copolímera quando misturados nos teores prescritos e que, uma vez misturados com a base copolímera, não separam significativamente a fase da base copolímera mediante o envelhecimento. Os diluentes não-reativos incluem, por exemplo, materiais que podem elevar ou diminuir a temperatura de transição vítrea (t_g - "glass transition") do produto de polímero, que inclui taquificantes como resinas de resinas de hidrocarboneto sintéticas e plastificantes como ftalatos. O diluente não-reativo pode, também, servir como um "solvente" não-volátil para misturas incompatíveis dos comônômeros. Tais misturas de comônômeros incompatíveis tipicamente requerem um meio de reação volátil, como um solvente orgânico para promover a copolimerização efetiva. Ao contrário de um meio de reação volátil, o dilu-

ente não-reativo não tem que ser removido do produto de polímero.

Os diluentes não-reativos preferidos incluem plastificantes (flexibilizantes) e taquificantes. Os teores adequados de diluente não-reativo serão familiares àqueles versados na técnica e dependerão de numerosos fatores, por exemplo, o(s) monômero(s) utilizados, tipo de diluente não-reativo e a finalidade do produto de polímero. Tipicamente, entretanto, o teor de diluente não-reativo usado é menos que cerca de 50%, em peso, com base no peso total da mistura de reação.

Plastificantes úteis incluem, por exemplo, óxidos de polialquileno que têm peso molecular médio ponderal de 150 a cerca de 5.000 ou 150 a 1.500, como óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno, polietileno glicóis; óxidos de polialquileno funcionalizados de alquila ou arila, como os disponíveis comercialmente junto à ICI Chemicals sob designação comercial "PYCAL 94" (um éter fenila do óxido de polietileno); éteres monometila de óxidos de polietileno; adipatos monoméricos como dioctil adipato, dibutil adipato, dibutoxiétoxiétil adipato e dibutoxi propoxipropil adipato; adipatos poliméricos como adipatos de poliéster; citratos como citrato de acetil tri-n-butila; ftalatos como butil benzilftalatos, dibutil ftalato, diisocetil ftalato; trimelitatos; sebacatos como dibutilsebacato; miristatos como isopropila miristato; poliésteres como àqueles disponíveis comercialmente junto à C.P. Hall Co. sob a designação comercial "PARAPLEX"; ésteres de fosfato como aqueles disponíveis

comercialmente junto à Monsanto sob designação comercial "SANTICIZER" (por exemplo, 2-etil hexila difenilfosfato e t-butilfenil difenilfosfato); glutaratos como aqueles disponíveis comercialmente junto à C.P. Hall Co. sob a designação 5 comercial "PLASTHALL 7050" (um glutarato de dialquila diéter); outros agentes plastificantes poliméricos como poliuretanos, poliuréias, éter polivinílicos, poliéteres, poliacrilatos e misturas destes. Os plastificantes preferenciais incluem, por exemplo, ftalato de dioctila, éster de fosfato 10 e óxidos de polialquileno funcionalizados de alquila ou arila.

Tipicamente, plastificantes serão adicionados em um nível de cerca de 1% a cerca de 50%, em peso, (de preferência, cerca de 1% a cerca de 25%, em peso), com base no 15 peso total da mistura de reação.

Os taquificantes úteis incluem, por exemplo, fenólicos terpeno, rosinas, ésteres de rosina, esterres de rosinas hidrogenadas, resinas de hidrocarbonetos sintéticas e combinações dos mesmos. Os taquificantes preferenciais incluem, por exemplo, ésteres de rosinas hidrogenadas e resinas 20 de hidrocarboneto sintéticas. Tipicamente, um taquificante será adicionado em um nível de cerca de 1% a cerca de 50%, em peso, (de preferência, cerca de 10% a cerca de 40%, em peso), com base no peso do total da mistura de reação.

25 As cargas úteis são não-reativas de modo que eles não contenham grupos etilenicamente insaturados reativos de radical livre que podem co-reagir com os comônômeros de ba-

se copolímera ou funcionalidades que inibam significativamente a polimerização do monômero ou a transferência de cadeia durante a polimerização de monômeros. As cargas podem, por exemplo, serem usados para reduzir os custos da formulação de polímero final.

As cargas úteis incluem, por exemplo, argila, talco, partículas de corante e corantes (por exemplo, TiO_2 ou negro de fumo), cápsulas de vidro, partículas de óxido metálico, partículas de sílica e partículas de sílica com tratamento de superfície (como Aerosil R972 disponíveis junto à Degussa Corporation, Parsippany, NJ, EUA). A carga pode, também, compreender partículas condutivas (consulte, por exemplo, patente U.S. do pedido publicado N° 2003/0051807) como partículas de carvão ou partículas de metal de prata, cobre, níquel, ouro, estanho, zinco, platina, paládio, ferro, tungstênio, molibdênio, metal de solda ou similares, ou partículas preparadas pela cobertura da superfície destas partículas com um revestimento condutivo de um metal ou similares. É possível, também, usar partículas não-condutivas de um polímero como polietileno, poliestireno, resina de fenol, resina epóxi, resina acrílica ou resina de benzoguanamina ou cápsulas de vidro, sílica, grafite ou uma cerâmica, nas quais as superfícies foram cobertas com um revestimento condutivo de um metal ou similares. As cargas preferenciais incluem, por exemplo, partículas hidrofóbicas de sílica defumada, partículas eletricamente condutivas e partículas de óxido metálico.

Os teores adequados de carga serão familiares aos

versados na técnica e dependerão de numerosos fatores incluindo, por exemplo, o(s) monômero(s) utilizados, o tipo de carga e a finalidade do produto de polímero. Tipicamente, a carga será adicionada em um nível de cerca de 1% a cerca de 50%, em peso, (de preferência, cerca de 2% a cerca de 25%, em peso) com base no peso total da mistura de reação.

AGENTES DE TRANSFERÊNCIA DE CADEIA

Os agentes de transferência de cadeia, que são bem conhecidos na técnica de polimerização podem, também, ser incluídos para controlar o peso molecular ou outras propriedades do polímero. O termo "agente de transferência de cadeia" para uso na presente invenção inclui, também, "telogênios". Agentes de transferência de cadeia adequados para uso no processo da invenção incluem mas não se limitam àqueles selecionados do grupo consistindo em tetrabrometo de carbono, hexano bromo etano, bromo triclorometano, 2-mercapto etanol, t-dodecilmercaptano, isooctiltioglicoato, 3-mercapto-1,2-propanodiol, cumeno e misturas destes. Dependendo da reatividade de um agente de transferência de cadeia específico e do teor de transferência de cadeia desejada, tipicamente, é usado de 0 a cerca de 5 porcentagem, em peso, de agente de transferência de cadeia é usado, de preferência 0 a cerca de 0,5 por cento em peso, com base no peso total do(s) monômero(s).

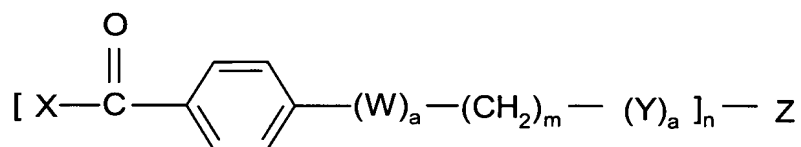
RETICULAÇÃO

A reticulação pode, também, ser usada no método da invenção. Por exemplo, na técnica de fabricação do PSA termofusível, PSAs frequentemente requerem uma etapa de cura

após terem sido extrudados formando uma folha, a fim de proporcionar-lhes boa intensidade de ligação e robustez. Essa etapa, conhecida como pós-cura, compreende, usualmente, a exposição da folha extrudada à alguma forma de energia radiante, como feixe de elétrons ou luz ultravioleta com o uso de um agente de reticulação químico.

Exemplos de agentes de reticulação adequados incluem mas não se limitam aos selecionados do grupo que consiste em agentes fotorreticuladores com abstração de hidrogênio como aqueles à base de benzofenonas, acetofenonas, antraquinonas e similares. Esses agentes de reticulação podem ser copolimerizáveis ou não copolimerizáveis.

Exemplos de agentes de reticulação não copolimerizáveis com abstração de hidrogênio adequados incluem benzofenona, antraquinonas e agentes de reticulação ativáveis por radiação como os descritos na patente nº U.S. 5.407.971. Tais agentes têm a fórmula geral:



sendo que W representa -O-, -N- ou -S-; X representa CH₃- ou fenila; Y representa uma cetona, éster ou funcionalidade de amida; Z representa um segmento orgânico polifuncional que não contém átomos de hidrogênio mais fotoabstraível do que átomos de hidrogênio de um polímero formado pelo uso do agente de reticulação; m representa um número

inteiro de 0 a 6; "a" representa 0 ou 1 e n representa um número inteiro igual ou maior que 2. Dependendo do teor de reticulação desejado e da eficiência do reticulador específico usado, agentes de reticulação não copolimerizáveis são, tipicamente, incluído no teor de cerca de 0% a cerca de 10%, e de preferência na faixa de cerca de 0,05% a cerca de 2%, com base no peso total do(s) monômero(s).

Exemplos de compostos de reticulação com abstração de hidrogênio copolimerizáveis adequados incluem monômeros de cetona aromáticos mono-etilenicamente insaturados isentos de grupos de hidroxila ortoaromáticos.

Exemplos de agentes de reticulação copolimerizáveis via radical livre incluem, mas não se limitam a aqueles selecionados do grupo consistindo em 4-acriloxibenzofenono (ABP), para-acriloxietoxibenofenono e para-N-(metacrilóxi etila)-carbamoilettoxibenofenono. Os agentes de reticulação químicos copolimerizáveis são, tipicamente, incluídos no teor de cerca de 0% a cerca de 2% e de preferência no teor de cerca de 0,025% a cerca de 0,5%, com base no peso total do monômero(s). Outros agentes de reticulação copolimerizáveis úteis são descritos na patente nº U.S. 4.737.559.

SOLVENTES

Em muitos casos, a polimerização de radical livre pode ocorrer sem solventes, ou seja, a verdadeira polimerização por volume onde o polímero é formado bem como os próprios monômeros, sendo todos miscíveis. Entretanto, os monômeros podem, em alguns casos, requerer um solvente para a

copolimerização. Por exemplo, as acrilamidas são dissolvidas em teores pequenos de solvente, a fim de torná-los miscíveis com acrilato de isooctila. Portanto, o processo da invenção inclui, dentro do seu escopo, o uso de solventes que são não-reativos na polimerização de radical livre sendo executada. Tais solventes compreendem, usualmente, menos que cerca de 20 por cento em peso, com base no peso total da mistura. Os solventes úteis são aqueles miscíveis na mistura incluindo, mas não se limitando aos solventes orgânicos como tolueno, hexano, pentano e acetato de etila. Os solventes podem, também, melhorar o processo da invenção, reduzindo deste modo a viscosidade do polímero no final da polimerização para facilitar a drenagem ou o processamento subsequente. Tipicamente, entretanto, o solvente tem que ser removido do produto final.

POLÍMERO OPCIONAL

Opcionalmente, o polímero pode ser dissolvido na mistura de reação antes do primeiro ciclo da reação essencialmente adiabática. Alternativamente e/ou além disso, o polímero opcional pode estar incluído nos ciclos de reação essencialmente adiabática. Tal polímero pode ser incluído para modificar a distribuição de pesos moleculares, o peso molecular ou as propriedades do produto de polímero final após a reação estar completa e, geralmente, será não-reativo durante a polimerização do processo da invenção. Embora não seja requerido, o polímero, geralmente, será composto daquele mesmo monômero(s) a ser reagido na mistura de reação que compreende o polímero, monômero(s), iniciador(es), agente(s)

de transferência de cadeia opcional(is), etc. O polímero dissolvido no monômero(s) antes do primeiro ciclo de reação, tipicamente, será incluído na faixa de cerca de 0% a cerca de 50%, em peso, e de preferência menos de cerca de 0% a 5 cerca de 30%, em peso, com base no peso total do(s) monômero(s) mais o polímero. O uso de xaropes de polímero para produzir os polímeros acrílicos é explicado, por exemplo, na Patente N° U.S. 4.181.752.

MÉTODO

10 A(s) reação(ões) típica(s) do processo da invenção prossegue(m) da seguinte forma. O(s) monômero(s) é(são) carregado(s) no reator no(s) teor(es) desejado(s). A temperatura do vaso de reação tem que ser baixa o suficiente de modo que, na prática, não ocorra a polimerização térmica do(s) 15 monômero(s) e, também, não ocorra a polimerização quando o(s) iniciador(s) for(em) adicionado(s) à batelada. Além disso, deve-se ter cautela para garantir que o reator esteja seco, em particular, isento de qualquer solvente volátil indesejado (como solvente de limpeza do reator), que possa e- 20 levar, potencialmente e de forma perigosa, a pressão do vaso de reação como o aumento da temperatura devido ao aquecimento da polimerização. O(s) iniciador(es), diluente não-reativo ou carga, agentes de transferência de cadeia opcionais, polímero opcional, agentes de reticulação, solvente 25 opcional, etc., também são carregados no reator.

Antes do aquecimento da mistura de reação, conforme descrito abaixo (ou opcionalmente de forma simultânea enquanto se aquece a batelada), e após a adição dos componen-

tes à esta, conforme descrito acima, a batelada é purgada com oxigênio. Os procedimentos de desoxigenação são bem conhecidos pelos versados na técnica de polimerização de radical livre. Por exemplo, a desoxigenação pode ser efetuada pelo borbulhamento de um gás inerte como nitrogênio através da batelada para deslocar o oxigênio dissolvido. O diluente não-reativo ou carga pode, também, ser adicionado neste ponto, se não for adicionado na carga inicial no reator ou em adição ao diluente não-reativo ou carga adicionado na carga inicial no reator.

Após a conclusão da desoxigenação, o espaço livre no reator é tipicamente pressurizado com um gás inerte como nitrogênio, a um nível necessário para suprimir a ebulição da mistura de reação, conforme a elevação da temperatura durante a reação. A pressão do gás inerte evita, também, que o oxigênio entre na mistura da polimerização, através de pequenos escapamentos no equipamento de reação enquanto a polimerização está em progresso.

A partir do aquecimento fornecido por uma jaqueta no reator, a temperatura da mistura de reação tipicamente é elevada para ou na faixa de cerca de 1°C a cerca de 5°C acima da temperatura inicial de descontrole com mistura suficiente na batelada para ter uma temperatura essencialmente uniforme nesta. Um controlador de temperatura da batelada é tipicamente ajustado temporariamente para manter a batelada na temperatura inicial de descontrole. Uma vez que a temperatura da jaqueta comece a cair, conforme seja necessário para manter a batelada na temperatura inicial de descontro-

le, isto indica que a polimerização começou. A reação pode não prosseguir imediatamente no momento em que a batelada é trazida para a temperatura inicial de descontrole, pois pode levar tempo para esgotar os inibidores de reação que são tipicamente transportados com o monômero (para evitar a polimerização indesejada durante o transporte e manuseio), outros traços de impurezas ou qualquer oxigênio ainda dissolvido na mistura de reação. Na medida em que a temperatura da jaqueta cai, o sistema de controle da temperatura da jaqueta do reator é tipicamente ajustado para acompanhar a temperatura da batelada conforme ela aumenta, devido à reação, para facilitar as condições de reação essencialmente adiabática. Na prática do processo da invenção, descobriu-se os benefícios de ter um acompanhamento da jaqueta em cerca de 1°C a cerca de 10°C acima da batelada para aquecer as paredes do reator a partir da jaqueta, como de maneira oposta ao aquecimento das paredes do reator do calor de reação da mistura, tornando o sistema de reação mais adiabático. Considera-se que a perfeita adiabacidade não é atingível pois, tipicamente, existirá uma pequena quantidade de calor transferido do meio da reação para as lâminas agitadoras internas e para o eixo, bem como a mistura dos defletores no reator. Na prática desta invenção, o efeito da perda de calor para aquecer o eixo e as lâminas do agitador, os defletores, a temperatura das pontas de prova, etc., tem sido desprezível.

Uma abordagem alternativa de aquecimento pode ser aquecer delicadamente a batelada até uma temperatura inicial de descontrole com entrada de calor a partir da jaqueta

para aquecer a batelada em uma taxa de cerca de $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a cerca de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e continuar o aquecimento através do ciclo de reação (de maneira similar a abordagem acima do aquecimento com a jaqueta acompanhando cerca de 1°C até cerca de 10°C acima da temperatura da batelada). Como na abordagem de aquecimento acima, o aquecimento contínuo através do ciclo de reação serviria para compensar a perda de calor do equipamento de reação e manter as condições de reação essencialmente adiabáticas.

10 Uma vez que a temperatura de reação atingiu seu pico, devido à depleção do(s) iniciador(es) térmico(s) bem como a reação desprezível dos monômeros da polimerização térmica, o teor de polímero neste ponto é, tipicamente, de cerca de 30% a 80%, em peso, com base no peso total do monômero(s) e do polímero.

15 O ciclo da polimerização pode ser interrompido neste ponto. Tipicamente, a temperatura da batelada é resfriada antes de começar o próximo ciclo da reação. Em geral, a batelada é resfriada a cerca de 0°C a 20°C abaixo da temperatura inicial de descontrole do iniciador usado no próximo ciclo de reação. Se mais de um iniciador é usado, a temperatura da batelada é, tipicamente, resfriada pelo menos cerca de 0°C a 20°C abaixo da temperatura inicial de descontrole do iniciador que tenha a menor temperatura inicial de descontrole.

25 Conforme a mistura de reação parcialmente polimerizada resfria, sua viscosidade aumenta. Opcionalmente, se necessário, monômero(s) adicional(is) pode(m) ser adiciona-

do(s) à batelada antes desta estar completamente resfriada, para compensar o aumento da viscosidade. Tipicamente, se necessário, uma quantidade relativamente pequena será adicionada. É preferido carregar o monômero adicional na quantidade de de menos que cerca de 30%, em peso, da quantidade de monômero adicionado no primeiro ciclo de reação. Durante o resfriamento da batelada ou quando esta estiver resfriada à temperatura desejada, opcionalmente mais monômero(s) pode(m) ser adicionado(s) para ajustar as razões de monômeros para compensar a reatividade das razões dos monômeros desiguais no ciclo de reação anterior. De forma similar, o(s) monômero(s) não incluído(s) em um ciclo de reação anterior pode(m) ser adicionado(s) para adaptar as propriedades do polímero conforme necessário. A adição de monômero pode, também, ser executada como uma correção em processo, para compensar as pequenas variações de batelada à batelada na quantidade da conversão de reação obtida em um ciclo de reação anterior.

Quando a batelada é resfriada à temperatura desejada, o(s) iniciador(es) adicional(is) é(são) adicionado(s) à batelada. Opcionalmente, o(s) agente(s) de transferência de cadeia pode(m) ser adicionado(s). O ajuste da quantidade de agente de transferência de cadeia pode fornecer uma correção em processo para o peso molecular do produto obtido a partir do ciclo de reação anterior. Outros aditivos, incluindo agentes de fotorreticulação opcionais, polímero opcional, solvente opcional, etc., podem, também, ser adicionados neste momento.

A batelada é desoxigenada, aquecida à temperatura

inicial de descontrolo do iniciador que tem a menor a temperatura inicial de descontrolo e reagida essencialmente de forma adiabática, conforme descrito acima para o ciclo de reação anterior. Se necessário, ciclos de reação adicionais
5 podem ser executados para continuar aumentando a conversão até o nível desejado.

Opcionalmente, os aditivos, incluindo, mas não se limitando àqueles selecionados do grupo consistindo em plastificantes, taquificantes, antioxidantes, estabilizantes,
10 cargas e misturas destes, podem ser adicionados neste momento pela mistura de um ou mais destes no produto de polímero fundido. A identidade e as quantidades relativas de tais componentes são bem conhecidas aos versados na técnica. Por exemplo, o antioxidante/estabilizante Irganox™ 1010 (tetra-
15 kis(metileno(3,5-di-ter-butila-4-hidroxi-hidrocinamato))metano), produzido pela Ciba-Geigy Corporation, pode ser misturado no polímero para aumentar a estabilidade da temperatura do polímero. O antioxidante é, tipicamente, usado na faixa de cerca de 0,01% a cerca de 1,0%
20 com base no peso total do produto de polímero.

A viscosidade da mistura de reação na temperatura do fim do ciclo de reação final é, de preferência, menor que cerca de 200 Pa.s (200.000 cP) a cerca de 500 Pa.s (500.000 centipoise) (viscosidade Brookfield em temperatura
25 de drenagem), para permitir a drenagem do polímero fundido do reator e, opcionalmente, misturar aditivos na batelada. Tipicamente, a pressão do gás inerte (como nitrogênio) no espaço livre do reator pode ser usada para precipitar a

drenagem do produto do reator.

Após a mistura de reação ser drenada, um aparelho como um extrator e extrusor pode ser usado para tirar monômero não-reagido e/ou qualquer solvente que fora adicionado, opcionalmente, à batelada ou ainda, processar o polímero pela mistura em aditivos que compreendem plastificantes, taquificantes, antioxidantes e/ou estabilizantes e extrudar o polímero na forma física que seja pretendida para uso (isto é, na forma de folha para um PSA).

10 Exemplos

Os objetivos e vantagens desta invenção são ilustrados adicionalmente pelos exemplos a seguir, porém, os materiais e quantidades particulares relatadas nestes exemplos, bem como outras condições e detalhes, não devem ser construídas para limitar indevidamente esta invenção.

A polimerização de vários monômeros, conforme descrito mais adiante, na presença de ftalato de dioctila (DOP) em diferentes quantidades foi executada por uma reação de duas etapas, usando um aparelho de reação adiabática PSV2 equipado com uma lata de teste de aço inoxidável 316 (disponível junto à Fauske and Associates Inc, Burr Ridge IL, EUA). Os métodos de teste, materiais usados e os detalhes da reação são descritos a seguir.

Materiais

Designador	Nome	Disponibilidade
VAZO 52	2,2'-azobis(2,4 dimetilpentanonitrila)	Dupont, Wilmington, DE, EUA

VAZO 88	2,2'- azobis(ciclohexanocarbonitrila)	Dupont, Wilmington, DE, EUA
IRGANOX 1010	tetrakis(metileno(3,5-di-ter- butila-4- hidroxihidrocinaamato))metano	Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, EUA
LUPERSOL 101	2,5-dimetila-2,5 Di-(t- butilperóxi)hexano	Elf Atochem, Philadelphia, PA, EUA
LUPERSOL 130	2,5-dimetila-2,5-Di-(t- butilperóxi)hexina-3	Elf Atochem, Philadelphia, PA, EUA
AA	Ácido Acrílico	Dow Chemical, Midland, MI, EUA
EA	Acrilato de Etila	Dow Chemical, Midland, MI, EUA
MA	Acrilato de Metila	Dow Chemical, Midland, MI, EUA
IOA	Acrilato de Isooctila	3M Company, St. Paul, MN, EUA
ABP	4-acrilóxi benzofenona	Preparado de a- cordo com a pa- tente US N° 4737559
IOTG	Isooctil tioglicolato	Dow Chemical, Midland, MI, EUA

NVP	1-etenil-2-pirrolidona	International Specialty Products, Wayne, NJ, EUA
VA	Acetato de Vinila	Celanese, Dallas, TX, EUA
BA	Acrilato de butila	Dow Chemical, Midland, MI, EUA
DOP	Ftalato de dioctila	Sunoco, Inc. Philadelphia, PA, EUA
MMA	Metacrilato de Metila	Rohm and Haas, Philadelphia, PA, EUA
	Acetato de etila	EMD Chemicals, Inc. Gibbstown, NJ, EUA
MEHQ	4-metoxifenol	Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA

Método de Teste para Medição de Sólidos

Cerca de 0,5 a 1,0 gm de amostra de polímero foi colocada em uma pequena lata. A lata contendo polímero foi colocada em um forno de convecção de 120 a 130°C por, pelo menos, três horas ou até que a perda de peso por evaporação não pudesse mais ser medida. Pela perda de peso medida do monômero evaporado, a quantidade de monômero convertido ao polímero pode ser calculada (demonstrada em percentual nos

exemplos abaixo).

Método de Teste para Viscosidade Inerente

As viscosidades inerentes (IV - "inherent viscosities"), conforme relatadas na presente invenção, foram obtidas pelos métodos convencionais usado pelos versados na técnica. As IVs foram obtidas usando um viscosímetro Cannon-Fenske nº 50 em um banho-maria controlado a 25°C, para medir o tempo de fluxo de 10 mL de uma solução de polímero (0,2 g por decilitro de polímero em acetato de etila). O procedimento de teste seguido e o aparelho usado são descritos com detalhes no *Textbook of Polymer Science*, F. W. Billmeyer, Wiley-Interscience, Segunda Edição, 1971, Páginas 84 e 85.

Método de Teste para Medição de Temperatura de Transição Vítrea (tg)

A calorimetria de varredura diferencial para determinar a Tg foi executada pelo teste de 10 miligramas de amostras em um calorímetro de varredura diferencial 7 Perkins Elmer (Boston, MA, EUA), fazendo a varredura de -120°C a 120°C em 20°C/min.

Exemplo 1: EA/BA/NVP/AA 61/25/10/4 (Monômero/DOP 80/20)

Na primeira etapa da polimerização, a lata de teste do reator PSV2 foi carregada com 74 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de IRGANOX 1010; 59,80 gramas de EA; 25,00 gramas de BA; 10,00 gramas de NVP; 4,00 gramas de AA; 2,40 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de VAZO 52 e 80,00 gramas de acetato de etila; 0,85 gramas de uma mistura que consiste em 5,00 gramas de IOTG e

80,00 gramas de EA; 0,42 gramas de uma mistura que consiste em 2,00 gramas de MEHQ e 40,00 gramas de EA; 0,20 gramas de ABP (25%, em peso, em acetato de etila); 25,00 gramas de DOP. O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e, então, mantido sob pressão do nitrogênio a 100 psig (793 kPa). A mistura de reação foi aquecida a 60 graus C e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura de reação foi de cerca de 155 graus Celsius. Quando a reação se deu por completa, a mistura foi resfriada até abaixo de 50 graus Celsius. O produto de reação teve um nível de sólidos de 52,1% e uma IV de 0,36.

Para 70,00 gramas do produto de reação da primeira etapa foram adicionados 0,56 gramas de uma mistura que consiste em 1,25 gramas de IOTG, 0,5 gramas de VAZO 52, 0,20 gramas de VAZO 88, 0,15 gramas de LUPERSOL 101, 0,40 gramas de LUPERSOL 130, 47,50 gramas de acetato de etila; 0,34 gramas de solução ABP (25%, em peso, em acetato de etila). O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e mantido sob pressão de nitrogênio a 793 kPa (100 psig). A mistura de reação foi aquecida a 55 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura de reação foi de cerca de 190 graus Celsius. O polímero/DOP final teve um nível de sólidos de 96,3% e uma IV de 0,36.

Exemplo 2: EA/BA/NVP/AA 61/25/10/4 (Monômero/DOP 75/25)

Na primeira etapa da polimerização, a lata de teste do reator PSV2 foi carregada com 74,00 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de IRGANOX 1010;

59,80 gramas de EA; 25,00 gramas de BA; 10,00 gramas de NVP; 4,00 gramas de AA; 2,40 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de VAZO 52 e 80,00 gramas de acetato de etila; 0,85 gramas de uma mistura que consiste em 5,00 gramas de IOTG e 80,00 gramas de EA; 0,42 gramas de uma mistura que consiste em 2,00 gramas de MEHQ e 40,00 gramas de EA; 0,20 gramas de ABP (25%, em peso, em acetato de etila); 33,30 gramas de DOP. O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e, então, mantido sob pressão de nitrogênio a 793 kPa (100 psig). A mistura de reação foi aquecida a 60 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura de reação foi de cerca de 150 graus Celsius. Quando a reação se deu por completa, a mistura foi resfriada até abaixo de 50 graus Celsius.

15 Para 70,00 gramas do produto de reação da primeira etapa foram adicionados 0,56 gramas de uma mistura que consiste em 1,25 gramas de IOTG, 0,50 gramas de VAZO 52, 0,20 gramas de VAZO 88, 0,15 gramas de LUPERSOL 101, 0,40 gramas de LUPERSOL 130, 47,50 gramas de acetato de etila; 0,34 gramas de solução ABP (25%, em peso, em acetato de etila). O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e mantido sob pressão de nitrogênio a 793 kPa (100 psig). A mistura de reação foi aquecida a 55 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura de reação foi de cerca de 173 graus Celsius. O polímero/DOP final teve um nível de sólidos de 92,9% e uma IV de 0,34.

Exemplo 3: IOA/MA/NVP/AA 55/30/10/5 (Monômero/DOP 85/15)

Na primeira etapa da polimerização, a lata de teste do reator PSV2 foi carregada com 74,00 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de IRGANOX 1010; 50,60 gramas de IOA; 30,00 gramas de MA; 10,00 gramas de NVP; 5,00 gramas de AA; 3,20 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de VAZO 52 e 80,00 gramas de IOA; 0,85 gramas de uma mistura que consiste em 5,00 gramas de IOTG e 80,00 gramas de IOA; 0,42 gramas de uma mistura que consiste em 2,00 gramas de MEHQ e 40,00 gramas de IOA; 0,20 gramas de ABP (25%, em peso, em acetato de etila); 17,75 gramas de DOP. O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e, então, mantido sob pressão de nitrogênio a 793 kPa (100 psig). A mistura de reação foi aquecida a 60 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura de reação foi de cerca de 153 graus Celsius. Quando a reação se deu por completa, a mistura foi resfriada até abaixo de 50 graus Celsius. O produto de reação teve um nível de sólidos de 51,8% e uma IV de 0,38.

Para 70,00 gramas do produto de reação da primeira etapa foram adicionados 0,56 gramas de uma mistura que consiste em 1,25 gramas de IOTG, 0,5 gramas de VAZO 52, 0,20 gramas de VAZO 88, 0,15 gramas de LUPERSOL 101, 0,60 gramas de LUPERSOL 130, 47,30 gramas de acetato de etila; 0,34 gramas de solução ABP (25%, em peso, em acetato de etila). O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e mantido sob pressão de nitrogênio a 793 kPa (100 psig). A mistura de reação foi aquecida a 55 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura

de reação foi de cerca de 181 graus Celsius. O polímero/DOP final teve um nível de sólidos de 93,4% e uma IV de 0,37. A temperatura de transição vítrea do produto final medida pela calorimetria de varredura diferencial (CVD) foi de -
5 42,9 graus Celsius.

Exemplo 4: IOA/MA/NVP/AA 48/35/15/2 (Monômero/DOP 85/15)

Na primeira etapa da polimerização, a lata de teste do reator PSV2 foi carregada com 74,00 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de IRGANOX 1010; 10 43,60 gramas de IOA; 35,00 gramas de MA; 15,00 gramas de NVP; 2,00 gramas de AA; 3,20 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de VAZO 52 e 80,00 gramas de IOA; 0,85 gramas de uma mistura que consiste em 5,00 gramas de IOTG e 80,00 gramas de IOA; 15 0,42 gramas de uma mistura que consiste em 2,00 gramas de MEHQ e 40,00 gramas de IOA; 0,20 gramas de ABP (25%, em peso, em acetato de etila); 17,75 gramas de DOP. O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e, então, mantido sob pressão do nitrogênio a 100 psig
20 (793 kPa). A mistura de reação foi aquecida a 60 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura de reação foi de cerca de 158 graus Celsius. Quando a reação se deu por completa, a mistura foi resfriada até abaixo de 50 graus Celsius. O produto de reação teve um
25 nível de sólidos de 52,7% e uma IV de 0,43.

Para 70,00 gramas do produto de reação da primeira etapa foram adicionados 0,56 gramas de uma mistura que consiste em 1,25 gramas de IOTG, 0,5 gramas de VAZO 52,

0,20 gramas de VAZO 88, 0,15 gramas de LUPERSOL 101, 0,60 gramas de LUPERSOL 130, 47,30 gramas de acetato de etila; 0,34 gramas de solução ABP (25%, em peso, em acetato de etila). O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e mantido sob pressão de nitrogênio a 793 kPa (100 psig). A 5 mistura de reação foi aquecida a 55 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura de reação foi de cerca de 179 graus Celsius. O polímero/DOP final teve um nível de sólidos de 93,4% e uma IV de 0,43. A 10 temperatura de transição vítrea do produto final medida pela calorimetria de varredura diferencial (CVD) foi de -25,3 graus Celsius.

Exemplo 5: EA/MA/NVP/AA 48/30/20/2 (Monômero/DOP 85/15)

15 Na primeira etapa da polimerização, a lata de teste do reator PSV2 foi carregada com 74,00 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de IRGANOX 1010; 43,60 gramas de IOA; 30,00 gramas de MA; 20,00 gramas de NVP; 2,00 gramas de AA; 3,20 gramas de uma mistura que con- 20 siste em 0,10 gramas de VAZO 52 e 80,00 gramas de IOA; 0,85 gramas de uma mistura que consiste em 5,00 gramas de IOTG e 80,00 gramas de IOA; 0,42 gramas de uma mistura que consiste em 2,00 gramas de MEHQ e 40,00 gramas de IOA; 0,20 gramas de ABP (25%, em peso, em acetato de etila); 25 17,75 gramas de DOP. O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e, então, mantido sob pressão do nitrogênio a 100 psig (793 kPa). A mistura de reação foi aquecida a 60 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da

temperatura de reação foi de cerca de 161 graus Celsius. Quando a reação se deu por completa, a mistura foi resfriada até abaixo de 50 graus Celsius. O produto de reação teve um nível de sólidos de 53,7% e uma IV de 0,41.

5 Para 70,00 gramas do produto de reação da primeira etapa foram adicionados 0,56 gramas de uma mistura que consiste em 1,25 gramas de IOTG, 0,50 gramas de VAZO 52, 0,20 gramas de VAZO 88, 0,15 gramas de LUPERSOL 101, 0,60 gramas de LUPERSOL 130, 47,30 gramas de acetato de etila; 0,34 gramas de solução ABP (25%, em peso, em acetato de etila). O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e mantido sob pressão de nitrogênio a 793 kPa (100 psig). A mistura de reação foi aquecida a 55 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura de reação foi de cerca de 184 graus Celsius. O polímero/DOP final teve um nível de sólidos de 92,5% e uma IV de 0,44. A temperatura de transição vítrea do produto final medida pela calorimetria de varredura diferencial (CVD) foi de -15,6 graus Celsius.

20 Exemplo 6: IOA/MMA/NVP/AA 55/30/10/5 (Monômero/DOP 85/15)

Na primeira etapa da polimerização, a lata de teste do reator PSV2 foi carregada com 74,00 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de IRGANOX 1010; 25 50,60 gramas de IOA; 30,00 gramas de MA; 10,00 gramas de NVP; 5,00 gramas de AA; 3,20 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de VAZO 52 e 80,00 gramas de IOA; 0,85 gramas de uma mistura que consiste em 5,00 gramas de

IOTG e 80,00 gramas de IOA; 0,42 gramas de uma mistura que consiste em 2,00 gramas de MEHQ e 40,00 gramas de IOA; 0,20 gramas de ABP (25%, em peso, em acetato de etila); 17,75 gramas de DOP. O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e, então, mantido sob pressão do nitrogênio a 793 kPa (100 psig). A mistura de reação foi aquecida a 60 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura de reação foi de cerca de 111 graus Celsius. Quando a reação se deu por completa, a mistura foi resfriada até abaixo de 50 graus Celsius. O produto de reação teve um nível de sólidos de 33,7% e uma IV de 0,39.

Para 70,00 gramas do produto de reação da primeira etapa foram adicionados 0,56 gramas de uma mistura que consiste em 1,25 gramas de IOTG, 0,50 gramas de VAZO 52, 0,20 gramas de VAZO 88, 0,15 gramas de LUPERSOL 101, 0,60 gramas de LUPERSOL 130, 47,30 gramas de acetato de etila; 0,34 gramas de solução ABP (25%, em peso, em acetato de etila). O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e mantido sob pressão de nitrogênio a 793 kPa (100 psig). A mistura de reação foi aquecida a 55 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura de reação foi de cerca de 201 graus Celsius. O polímero/DOP final teve um nível de sólidos de 92,7% e uma IV de 0,36. A temperatura de transição vítrea do produto final medida pela calorimetria de varredura diferencial (CVD) foi de -32,7 graus Celsius.

Exemplo 7: IOA/MA/VA/NVP/AA 35/20/30/10/5 (Monômero/DOP 85/15)

Na primeira etapa da polimerização, a lata de teste do reator PSV2 foi carregada com 74,00 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de IRGANOX 1010; 30,60 gramas de IOA; 20,00 gramas de MA; 10,00 gramas de NVP; 5,00 gramas de AA; 3,20 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de VAZO 52 e 80,00 gramas de IOA; 0,85 gramas de uma mistura que consiste em 5,00 gramas de IOTG e 80,00 gramas de IOA; 0,42 gramas de uma mistura que consiste em 2,00 gramas de MEHQ e 40,00 gramas de IOA; 0,20 gramas de ABP (25%, em peso, em acetato de etila); 17,75 gramas de DOP. O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e, então, mantido sob pressão do nitrogênio a 793 kPa (100 psig). A mistura de reação foi aquecida a 60 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura de reação foi de cerca de 178 graus Celsius. Quando a reação se deu por completa, a mistura foi resfriada até abaixo de 50 graus Celsius. O produto de reação teve um nível de sólidos de 49,3% e uma IV de 0,29.

Para 70,00 gramas do produto de reação da primeira etapa foram adicionados 0,56 gramas de uma mistura que consiste em 1,25 gramas de IOTG, 0,5 gramas de VAZO 52, 0,20 gramas de VAZO 88, 0,15 gramas de LUPERSOL 101, 0,60 gramas de LUPERSOL 130, 47,30 gramas de acetato de etila; 0,34 gramas de solução ABP (25%, em peso, em acetato de etila). O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e mantido sob pressão de nitrogênio a 793 kPa (100 psig). A mistura de reação foi aquecida a 55 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura

de reação foi de cerca de 178 graus Celsius. O polímero/DOP final teve um nível de sólidos de 91,0% e uma IV de 0,36. A temperatura de transição vítrea do produto final medida pela calorimetria de varredura diferencial (CVD) foi de -
5 8,7 graus Celsius.

Exemplo 8: IOA/MA/MMA/AA 45/25/25/5 (Monômero/DOP 85/15)

Na primeira etapa da polimerização, a lata de teste do reator PSV2 foi carregada com 74,00 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de IRGANOX 1010;
10 50,60 gramas de IOA; 30,00 gramas de MA; 10,00 gramas de NVP; 5,00 gramas de AA; 3,20 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de VAZO 52 e 80,00 gramas de IOA; 0,85 gramas de uma mistura que consiste em 5,00 gramas de
15 IOTG e 80,00 gramas de IOA; 0,42 gramas de uma mistura que consiste em 2,00 gramas de MEHQ e 40,00 gramas de IOA; 0,20 gramas de ABP (25%, em peso, em acetato de etila); 17,75 gramas de DOP. O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e, então, mantido sob pressão do nitrogênio a 100 psig
20 (793 kPa). A mistura de reação foi aquecida a 60 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura de reação foi de cerca de 106 graus Celsius. Quando a reação se deu por completa, a mistura foi resfriada até abaixo de 50 graus Celsius. O produto de reação teve um
25 nível de sólidos de 36,0% e uma IV de 0,53.

Para 70,00 gramas do produto de reação da primeira etapa foram adicionados 0,56 gramas de uma mistura que consiste em 1,25 gramas de IOTG, 0,5 gramas de VAZO 52,

0,20 gramas de VAZO 88, 0,15 gramas de LUPERSOL 101, 0,60 gramas de LUPERSOL 130, 47,30 gramas de acetato de etila; 0,34 gramas de solução ABP (25%, em peso, em acetato de etila). O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e mantido sob pressão de nitrogênio a 793 kPa (100 psig). A 5 mistura de reação foi aquecida a 55 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura de reação foi de cerca de 215 graus Celsius. O polímero/DOP final teve um nível de sólidos de 92,5% e uma IV de 0,41. A 10 temperatura de transição vítrea do produto final medida pela calorimetria de varredura diferencial (CVD) foi de -43,7 graus Celsius. 0

Exemplo 9: IOA/VA/NVP/AA 55/30/10/5 (Monômero/DOP 85/15)

15 Na primeira etapa da polimerização, a lata de teste do reator PSV2 foi carregada com 74,00 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas IRGANOX 1010; 50,60 gramas de IOA; 30,00 gramas de VA; 10,00 gramas de NVP; 5,00 gramas de AA; 3,20 gramas de uma mistura que consiste em 20 0,10 gramas de VAZO 52 e 80,00 gramas de IOA; 0,85 gramas de uma mistura que consiste em 5,00 gramas de IOTG e 80,00 gramas de IOA; 0,42 gramas de uma mistura que consiste em 2,00 gramas MEHQ e 40,00 gramas de IOA; 0,20 gramas de ABP (25%, em peso, em acetato de etila); 17,75 gramas de 25 DOP. O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e, então, mantido sob pressão do nitrogênio a 793 kPa (100 psig). A mistura de reação foi aquecida a 60 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura de re-

ação foi de cerca de 142 graus Celsius. Quando a reação se deu por completa, a mistura foi resfriada até abaixo de 50 graus Celsius. O produto de reação teve um nível de sólidos de 52,6% e uma IV de 0,28.

5 Para 70 gramas do produto de reação da primeira etapa foram adicionados 0,56 gramas de uma mistura que consiste em 1,25 gramas de IOTG, 0,5 gramas de VAZO 52, 0,20 gramas de VAZO 88, 0,15 gramas de LUPERSOL 101, 0,60 gramas de LUPERSOL 130, 47,30 gramas de acetato de e-
10 tila; 0,34 gramas de solução ABP (25%, em peso, em acetato de etila). O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e mantido sob pressão de nitrogênio a 793 kPa (100 psig). A mistura de reação foi aquecida a 55 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura
15 de reação foi de cerca de 145 graus Celsius. O polímero/DOP final teve um nível de sólidos de 87,7% e uma IV de 0,35. A temperatura de transição vítrea do produto final medida pela calorimetria de varredura diferencial (CVD) foi de -
47 graus Celsius.

20 Exemplo Comparativo 1: IOA/VA/NVP/AA 55/30/10/5
(Sem Diluente)

Na primeira etapa da polimerização, a lata de teste do reator PSV2 foi carregada com 74,00 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de IRGANOX 1010; 50,60 gramas de
25 IOA; 30,00 gramas de VA; 10,00 gramas de NVP; 5,00 gramas de AA; 3,20 gramas de uma mistura que consiste em 0,10 gramas de VAZO 52 e 80,00 gramas de IOA; 0,85 gramas de uma mistura que consiste em 5,00 gramas de IOTG e 80,00 gramas de IOA;

0,42 gramas de uma mistura que consiste em 2,00 gramas de MEHQ e 40,00 gramas de IOA; 0,20 gramas de ABP (25%, em peso, em acetato de etila). O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e, então, mantido sob pressão do nitrogênio a 793 kPa (100 psig). A mistura de reação foi aquecida a 60 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura de reação foi de cerca de 147 graus Celsius. Quando a reação se deu por completa, a mistura foi resfriada até abaixo de 50 graus Celsius. O produto de reação teve um nível de sólidos de 41,0% e uma IV de 0,38.

Para 70,00 gramas do produto de reação da primeira etapa foram adicionados 0,56 gramas de uma mistura que consiste em 1,25 gramas de IOTG, 0,5 gramas de VAZO 52, 0,20 gramas de VAZO 88, 0,15 gramas de LUPERSOL 101, 0,60 gramas de LUPERSOL 130, 47,30 gramas de acetato de etila; 0,34 gramas de solução ABP (25%, em peso, em acetato de etila). O reator foi lacrado e purgado com oxigênio e mantido sob pressão de nitrogênio a 793 kPa (100 psig). A mistura de reação foi aquecida a 55 graus Celsius e a reação prosseguiu de forma adiabática. O pico da temperatura de reação foi de cerca de 151 graus Celsius. O polímero/DOP final teve um nível de sólidos de 81,4% e uma IV de 0,43. A temperatura de transição vítrea do produto final medida pela calorimetria de varredura diferencial (CVD) foi de 38,9 graus Celsius.

Várias modificações e alterações desta invenção se tornarão aparentes aos versados nessas técnicas sem que se desvie do escopo e do espírito da invenção. Deve-se compre-

ender que esta invenção não deve ser desnecessariamente limitada pelas modalidades e exemplos ilustrativos aqui apresentados, e que tais exemplos e modalidades são apresentados a título de exemplo apenas no escopo da invenção que se destina a ser limitada somente pelas reivindicações aqui apresentadas, na forma a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de polimerização de monômeros de vinila via radical livre, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

(a) o fornecimento de uma mistura não-heterogênea que compreende:

5 (i) monômeros de vinila (co)polimerizáveis via radical livre;

(ii) pelo menos um iniciador térmico de radicais livres; e

(iii) diluente não-reativo opcional

10 em um reator em batelada, em que a mistura compreende menos que cerca de 20% em peso de solvente dissolvido;

(b) desoxigenação da mistura, se esta ainda não estiver desoxigenada;

15 (c) aquecimento da mistura a uma temperatura suficiente para gerar radicais iniciadores suficientes a partir de pelo menos um iniciador térmico de radicais livres a fim de iniciar a polimerização;

20 (d) permitir que a mistura polimerize sob condições essencialmente adiabáticas para produzir uma mistura pelo menos parcialmente polimerizada;

(e) adicionar à mistura pelo menos parcialmente polimerizada pelo menos um iniciador térmico de radicais livres;

25 (f) desoxigenação da mistura parcialmente polimerizada, se esta ainda não estiver desoxigenada; e

(g) permitir que a mistura parcialmente polimerizada polimerize sob condições essencialmente adiabáticas pa-

ra produzir uma mistura parcialmente polimerizada adicional.

em que o diluente não-reativo é adicionado à mistura pelo menos parcialmente polimerizada da etapa (d) se a mistura não heterogênea da etapa (a) não compreende diluente não-reativo; e

em que o diluente não-reativo é opcionalmente adicionado à mistura pelo menos parcialmente polimerizada da etapa (d) se a mistura não heterogênea da etapa (a) compreende diluente não-reativo.

10 2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os monômeros de vinila (co)polimerizáveis via radical livre são monômeros de acrilato.

15 3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o(s) iniciador(es) térmico(s) de radicais livres é(são) selecionado(s) a partir do grupo consistindo em peróxidos orgânicos, hidroperóxidos orgânicos, iniciadores do grupo azo e misturas destes.

20 4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o diluente não-reativo é selecionado do grupo que consiste em plastificantes e taquificantes.

25 5. Método, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o diluente não-reativo é um plastificante.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o plastificante é selecionado do grupo que consiste em ftalato de dioctila, ésteres de

fosfato e óxidos de polialquileno funcionalizados com grupos alquila ou arila.

7. Método, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o diluente não-reativo é um taquificante.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o taquificante é selecionado do grupo que consiste em ésteres de resinas hidrogenadas e resinas de hidrocarboneto sintéticas.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o diluente não-reativo é adicionado em um nível de cerca de 1% a cerca de 25% em peso com base no peso total da mistura.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a mistura não-heterogênea da etapa (a) compreende um diluente não-reativo.

11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de adicionalmente compreender a adição de diluente não-reativo à mistura pelo menos parcialmente polimerizada da etapa (d).

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a mistura não heterogênea da etapa (a) compreende adicionalmente um agente de transferência de cadeia.

13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a mistura não heterogênea da etapa (a) adicionalmente compreende um

agente de reticulação.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a mistura não heterogênea da etapa (a) adicionalmente compreende o polímero que compreende monômeros polimerizáveis via radical livre polimerizados.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a mistura não heterogênea da etapa (a) adicionalmente compreende um macromonômero.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de adicionalmente compreender o resfriamento da mistura pelo menos parcialmente polimerizada da etapa (d) antes de proceder a etapa (e).

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de adicionalmente compreender adicionar à mistura parcialmente polimerizada da etapa (e) monômeros polimerizáveis via radical livre, agentes de reticulação, agentes de transferência de cadeia ou polímero que compreende monômeros polimerizáveis via radical livre, ou quaisquer combinações destes.

18. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de adicionalmente compreender a repetição das etapas (e) - (g) uma ou mais vezes.

19. Método de polimerização de monômeros de vinila via radical livre, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

(a) fornecimento de uma mistura que compreende:

(i) monômeros de vinila (co)polimerizáveis via radical livre;

(ii) pelo menos um iniciador térmico de radicais livres; e

5 (iii) carga opcional.

em um reator em batelada, em que a mistura compreende menos que cerca de 20% em peso de solvente dissolvido;

(b) desoxigenação da mistura, se esta ainda não estiver desoxigenada;

10 (c) aquecimento da mistura a uma temperatura suficiente para gerar radicais iniciadores suficientes a partir de pelo menos um iniciador térmico de radicais livres a fim de iniciar a polimerização;

(d) permitir que a mistura polimerize sob condições essencialmente adiabáticas para produzir uma mistura pelo menos parcialmente polimerizada;

(e) adição à mistura pelo menos parcialmente polimerizada de pelo menos um iniciador térmico de radicais livres;

20 (f) desoxigenação da mistura parcialmente polimerizada se esta ainda não estiver desoxigenada; e

(g) permitir que a mistura parcialmente polimerizada adicionalmente polimerize sob condições essencialmente adiabáticas para produzir uma mistura parcialmente polimerizada adicional.

25 em que que a carga é também adicionada à mistura pelo menos parcialmente polimerizada da etapa (d) se a mistura da etapa (a) não compreender carga; e

em que a carga é opcionalmente adicionada à mistura pelo menos parcialmente polimerizada da etapa (d) se a mistura da etapa (a) compreender carga.

20. Método, de acordo com a reivindicação 19,
5 **CARACTERIZADO** pelo fato de que a carga é selecionada do grupo que consiste em partículas hidrofóbicas de sílica defumada, partículas eletricamente condutivas e partículas de óxido metálico.

21. Método, de acordo com a reivindicação 19 ou
10 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a carga é adicionada em um nível de cerca de 1% a cerca de 50% em peso com base no peso total da mistura.

22. Adesivo sensível à pressão, **CARACTERIZADO** pelo
15 fato de ser preparado pelo método conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 21.

P 06207 11-1

RESUMO

"MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS DE VINILA
VIA RADICAL LIVRE"

Trata-se de um método para a polimerização de monô-
5. nêmeros de vinila polimerizáveis via radical livre que en-
volve a polimerização de monômeros de vinila
(co)polimerizáveis em uma reação de batelada, sob condições
essencialmente adiabáticas, na presença de um diluente não-
reativo que possa permanecer no produto de polímero.