



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

(11) PI 0820827-1 B1

(22) Data do Depósito: 28/11/2008

(45) Data de Concessão: 11/09/2018



(54) Título: PROCESSO INTEGRADO SEMI-CONTÍNUO PARA A PRODUÇÃO DE (CO) POLÍMEROS AROMÁTICOS DE VINILA DE ALTO IMPACTO

(51) Int.Cl.: C08F 279/02; C08F 2/06

(30) Prioridade Unionista: 12/12/2007 IT MI2007A002324

(73) Titular(es): POLIMERI EUROPA S.P.A.

(72) Inventor(es): RICCARDO INGLESE; LEONARDO CHIEZZI; FABIO MONTANARI; ALESSANDRO CASALINI

(85) Data do Início da Fase Nacional: 11/06/2010

“PROCESSO INTEGRADO SEMI-CONTÍNUO PARA A PRODUÇÃO DE (CO)POLÍMEROS AROMÁTICOS DE VINILA DE ALTO IMPACTO”

[0001] A presente invenção refere-se a um processo integrado semi-contínuo para a produção de (co)polímeros aromáticos de vinila de alto impacto por meio de polimerização aniônica/de radical em sequência.

[0002] Mais especificamente, a presente invenção refere-se a um processo integrado semi-contínuo para a produção de resinas de poliestireno de alto impacto (HIPS) ou de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) por meio de polimerização aniônica/de radical em sequência.

[0003] Ainda mais especificamente, a presente invenção refere-se a um processo integrado semi-contínuo para a produção de resinas de poliestireno de alto impacto (HIPS) ou de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) por meio de polimerização aniônica/de radical em sequência, partindo de butadieno e estireno no caso de HIPS; butadieno, estireno e acrilonitrila no caso de ABS.

[0004] As vantagens de um esquema de processo integrado com relação a processos distintos tradicionais ((1) síntese e finalização de polibutadieno (ou seu copolímero em bloco com estireno); (2) dissolução do polibutadieno (e/ou seu copolímero em bloco com estireno) em monômeros e subsequente polimerização de radical) são as seguintes:

a) eliminação do polibutadieno (ou seu copolímero em bloco com estireno) finalizando seção relacionando ao processo (1) ;

b) eliminação da seção de dissolução de polibutadieno (e/ou seu copolímero em bloco com estireno), relacionando ao processo (2).

[0005] O polibutadieno (e/ou seu copolímero em bloco com estireno) geralmente empregado em produção de HIPS ou ABS é sintetizado partindo de monômero(s) de butadieno (ou butadieno mais estireno) anionicamente polimerizado(s) em um solvente não polar de baixo ponto de ebulição tal como, por exemplo, n-hexano, ciclohexano, etc., usando compostos de organolítio como iniciadores de polimerização.

[0006] O processo de polimerização aniônica é realizado em batelada (reatores

de batelada) ou em contínuo (reatores tipo "CSTR"). No final da reação de polimerização uma cerca de 20% de solução de polibutadieno (ou seu copolímero em bloco com estireno) é portanto obtida em um solvente de hidrocarboneto do tipo alifático ou ciclo-alifático. Após a adição de um par de oxidantes, consistindo de um antioxidante primário do tipo fenólico e um antioxidante secundário, tipicamente um composto orgânico de fósforo trivalente, o processo normal então provê a eliminação do solvente que é efetuada pela ação combinada de água e vapor em extratores agitados. Uma suspensão de grânulos de polibutadieno (ou seu copolímero em bloco com estireno) em água é obtida, da qual, após gotejamento em redes, o polibutadieno (ou seu copolímero em bloco com estireno) é alimentado para uma seção de secagem consistindo de duas extrusoras mecânicas.

[0007] Na primeira extrusora (expelidor) a maioria da água é expremida para fora do polibutadieno (ou seu copolímero em bloco com estireno) e é descarregada através de aberturas laterais da extrusora considerando que uma secagem completa é efetuada em uma segunda extrusora (expansor) em que o polibutadieno (ou seu copolímero em bloco com estireno) submetido à ação mecânica é aquecido a temperaturas de 160-180°C. Parte do vapor é eliminada a partir de um respiradouro situado no final da extrusora, considerando que parte é eliminada na saída na saída do topo. Os grânulos de polibutadieno (ou seu copolímero em bloco com estireno) são então enviados com correias ou outros métodos de transporte para uma máquina de embalagem onde eles são conformados em fardos.

[0008] A natureza de polibutadieno (ou seu copolímero em bloco com estireno) (borracha insaturada) requer um controle rigoroso das condições finalizantes pois complicações são conhecidas dos versados especialistas no campo, derivando da formulação de coágulos de substâncias insolúveis (géis) que são normalmente formados na área de finalização, em particular no expansor.

[0009] Esse géis causam uma diminuição na qualidade do polibutadieno (e/ou seu copolímero em bloco com estireno) para a modificação de materiais plásticos devido à formação de significantes defeitos de superfície. Grande atenção é portanto requerida para definir as condições finais do polibutadieno (ou seu copolímero em

bloco com estireno) com a consequente necessidade de efetuar numerosas análises para controlar o processo e produto.

[0010] Em esquemas de produção de HIPS ou ABS as seguintes operações são tradicionalmente efetuadas: o polibutadieno (e/ou seu copolímero em bloco com estireno) é dissolvido em monômero de estireno em uma concentração apropriada (geralmente entre 1 e 25%, de acordo com o produto final). A dissolução de polibutadieno (e/ou seu copolímero em bloco com estireno) é então diluída com um solvente inerte (etilbenzeno por exemplo) e acrilonitrila (se ABS se destina a ser produzido). A solução obtida subsequentemente passa por polimerização de radical de massa contínua iniciada por peróxido a fim de obter o HIPS ou ABS desejado.

[0011] Pedido de patente européia EP 334,715 descreve a polimerização aniônica de butadieno em etilbenzeno como solvente (ao invés do solvente não polar de ponto de ebulição geralmente baixo tal como n-hexano e/ou ciclohexano) iniciada por compostos de organo-lítio. Nesta patente específica, o esquema de processo não provê uma seção de troca do solvente porque o etilbenzeno é geralmente usado na produção de HIPS ou ABS. A solução de polibutadieno em etilbenzeno é então diluída com estireno (e eventualmente acrilonitrila) e (co) polimerizado por polimerização de radical de massa contínua iniciada por peróxido a fim de obter o HIPS ou ABS desejado.

[0012] Pedido de patente internacional WO 98/22518 descreve a síntese de HIPS/ABS com um processo contínuo partindo de butadieno. O polibutadieno é anionicamente sintetizado em reatores do tipo "fluxo tampão" partindo de butadieno, iniciado por compostos de organolítio. O solvente usado na síntese de polibutadieno é um solvente alifático com um ponto de ebulição menor que 130°C, por exemplo hexano. Em particular, WO 98/22518 descreve a síntese de ambos homopolímero de polibutadieno e seus copolímeros com estireno (PBu-PS). A solução de polibutadieno em um solvente alifático de baixo ponto de ebulição assim obtido é diluído com o estireno para a síntese de HIPS/ABS requerida e alimentada diretamente ao primeiro reator de CSTR e radicalmente polimerizado (opcionalmente adicionando acrilonitrila se ABS se destina a ser produzido).

[0013] O reator de CSTR usado é do tipo evaporante como, explorando o calor de polimerização que é liberado pela síntese de HIPS/ABS, o solvente de baixo ponto de ebulição usado na síntese de polibutadieno é removido.

[0014] Patentes de US 6.143.833 e 6.471.865 descrevem a síntese de HIPS com um processo contínuo partindo de butadieno. O polibutadieno é anionicamente sintetizado em reatores do tipo "fluxo tampão" partindo de butadieno iniciado por compostos de organólítio. O solvente usado na síntese de polibutadieno é um solvente alifático com um ponto de ebulição menor que 130°C, por exemplo hexano. A patente descreve a síntese de homopolímero de polibutadieno ou copolímeros de PBu-PS. A solução de polibutadieno em um solvente alifático de baixo ponto de ebulição assim obtido é diluída com o estireno necessário para a síntese do HIPS requerido e alimentada a dois desvolatilizadores em série, ou em uma coluna de destilação para remover o solvente de baixo ponto de ebulição e butadieno residual derivando da síntese de polibutadieno.

[0015] A solução de polibutadieno em estireno assim obtida é alimentada ao primeiro reator de CSTR para a síntese de HIPS requerida.

[0016] Patente US 6.437.043 descreve a síntese de poliestireno de alto impacto transparente com um processo contínuo partindo de butadieno. O polibutadieno é anionicamente sintetizado em reatores do tipo "fluxo tampão" partindo de butadieno iniciado por compostos de organólítio. O solvente usado na síntese de polibutadieno é um solvente alifático com um ponto de ebulição menor que 130°C, por exemplo hexano. O polibutadieno sintetizado é um copolímero de butadieno-estireno (SBR) aleatório. A solução de SBR em um solvente de baixo ponto de ebulição alifático assim obtida é diluída com o estireno necessário para a síntese do HIPS requerido e alimentada à seção de troca de solvente que consiste de dois desvolatilizadores ou uma coluna de destilação. A solução de SBR em estireno assim obtida é então alimentada ao reator de CSTRs necessário para a produção de HIPS.

[0017] Os problemas inconvenientes dos tipos de processos acima descritos são como a seguir:

[0018] Embora a patente EP 334.715 descreva a síntese de polibutadieno em

etilbenzeno evitando o solvente trocar de área, ela tem a desvantagem que a subsequente síntese do (co)polímero aromático de vinila tem baixas concentrações de polibutadieno nos produtos finais de HIPS ou ABS.

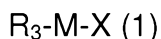
[0019] Pedido de patente WO 98/22518 é limitado pelo fato que, no caso de ABS, o produto é incompatível com o solvente de baixo ponto de ebulição presente no topo do primeiro reator de CSTR.

[0020] Em Patente US 6.143.833, 6.471.865, 6.437.043, e também pedido de patente WO 98/22518 que descreve o uso de um processo contínuo para produção de HIPS ou ABS partindo de butadieno, o processo contínuo representa o problema principal. Neste caso, de fato, é impossível administrar dissoluções de polibutadieno fora de grau (e/ou seu copolímero em bloco com estireno) e empreender mudanças pois não há possibilidade de armazenar dissoluções de polibutadieno (e/ou seu copolímero em bloco com estireno) que são instáveis para a síntese de HIPS (ou ABS). Processos contínuos, além disso, não permitem o controle de parâmetros físicos-químicos da solução polibutadieno (e/ou seu copolímero em bloco com estireno) obtida da polimerização aniônica de butadieno.

[0021] O requerente agora encontrou um processo semi-contínuo integrado para uma produção de (co)polímeros aromáticos de vinila de alto impacto, por meio de polimerização aniônica/de radical em sequência, partindo de butadieno, que supera os problemas da técnica conhecida. Em particular, o processo compreende:

a. polimerização aniônica de butadieno (e, se necessário, estireno a fim de obter copolímeros em bloco PS- Pbu) em um reator de batelada, na presença de compostos de organo-lítio e em um solvente não polar de ponto de ebulição baixo;

b1. terminação de cadeia do polibutadieno (ou seu copolímero em bloco com estireno) no final da polimerização, por meio de pelo menos um derivado de halogênio tendo a fórmula geral:



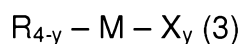
onde X representa um halogênio, tal como cloro ou bromo, M representa um elemento de Grupo IV A, tal como carbono ou silicone, e R é um radical C_i-C_8 alquila, ou com ácidos carboxílicos, solúvel no solvente não polar de baixo ponto de

ebulição, tendo a fórmula geral:



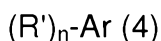
onde R^1 é um radical alquila com um número de átomos de carbono maiores que ou iguais a 6, por exemplo de 6 a 18; e/ou

b2. primeira copulação da cadeia de polímero por meio de pelo menos um derivado de halogênio selecionado dentre os tendo a fórmula geral:



com X, M e R tendo o significado definido acima e y sendo um inteiro dentro da faixa de 2 a 4, extremos incluídos; e/ou

b3. segunda copulação por meio de pelo menos um derivado aromático selecionado dentre os tendo a fórmula geral:



onde R' representa um radical C_2-C_5 alquenila, Ar um radical C_6-C_{18} aromático, possivelmente substituído por grupos não atraentes de elétrons, considerando que n é um inteiro na faixa de 2 a 10;

c. troca de solvente de baixo ponto de ebulição para um monômero aromático de vinila em modo em batelada;

d. armazenamento da solução de polímero de polibutadieno (ou seu copolímero em bloco com estireno) em um monômero aromático de vinila, em tanques, de acordo com o tipo de polímero obtido; e

e. alimentação da solução de polibutadieno (e/ou seu copolímero em bloco com estireno) no monômero aromático de vinila, junto com aditivos de polimerização convencionais e se necessário um co-monômero, para uma instalação de polimerização de massa contínua, para produzir um (co)polímero aromático de vinila de alto impacto através de polimerização de radical; e

f. recuperação do (co)polímero aromático de vinila de alto impacto da instalação de polimerização.

[0022] De acordo com a presente invenção, a reação de terminação e de copulação acima mencionada do polímero à base de butadieno ou butadieno-estireno (b1, b2 e b3), pode ser usada tanto alternadamente como em sequência. É

portanto, visado que uma reação de terminação pode seguir uma reação de copulação, quando uma razão equivalente entre lítio ativo e o agente de copulação não foi usada na reação de copulação.

[0023] Se um agente de terminação é usado, tendo a estrutura (1) ou (2) descrita acima, selecionada, por exemplo, de derivados de C_1 - C_4 alquila de cloreto de silicone, preferivelmente trimetil clorosilano, ou de ácidos orgânicos tais como ácido hexanóico, heptanóico, octanóico (como descrito, por exemplo, em F. Ciardelli "Macromolecole Scienza e Tecnologia" volume 1, Pacini ed. Pisa, 1982 e referências mencionadas), borrachas lineares ou elastômeros essencialmente do tipo polibutadiênico (polímero à base de butadieno) ou butadieno- estireno dicopolímero em bloco são obtidos, de grau de polimerização é univocamente determinado pela razão entre os moles de butadieno (ou butadieno mais estireno) alimentados no reator de polimerização e os moles de lítio ativo presentes no início da polimerização. O termo lítio ativo significa a quantidade total de lítio alimentado, menos a quantidade de lítio que reage com os traços prováveis de umidade ou outros limpadores presentes no monômero ou no solvente.

[0024] Se um agente de copulação é usado, polímeros à base de butadieno (ou butadieno-estireno), lineares ou ramificados, podem ser obtidos.

[0025] Polímeros lineares à base de butadieno (ou butadieno- estireno) são obtidos, quando um agente de copulação do tipo R_2-M-X_2 é usado, referindo-se a fórmula (3) das definições prévias, quando y é igual a 2, tal como, por exemplo, dimetil clorosilano, bifenil diclorosilano, ou metil fenil diclorosilano. nesse caso, o grau de polimerização do polibutadieno final será duplo com respeito à razão de moles entre butadieno (ou butadieno mais estireno) e lítio ativo, previamente definida.

[0026] Além disso, a possível adição de uma quantidade de agente de copulação menor que seu equivalente causará um menor grau de copulação com a aparência no cromatograma de peso molecular, de um pico correspondendo ao polímero parental não copulado. O termo eficácia de copulação significa a razão entre as áreas dos sinais obtidos por meio de análise de cromatografia de gel, medindo a

área do pico das espécies copuladas (ACS) e a soma das áreas correspondentes das espécies copuladas (ACS) e não copuladas (ANCS).

[0027] Eficácia de copulação = $ACS / (ACS + ANCS) \times 100$

[0028] Polímeros à base de butadieno ramificado (ou butadieno-estireno) são obtidos, quando agentes de copulação do tipo RMX_3 e RMX_4 são usados, referindo-se a fórmula (3), das definições prévias, quando y é diferente de 2, tal como, por exemplo, triclorometil silano, triclorofenil silano ou tetracloreto de silicone. Nesse caso, o número de ramificações será igual a três ou quatro, considerando que o uso do agente de copulação em uma quantidade menor que a equivalência, causa uma diminuição na eficiência de copulação.

[0029] Polímeros à base de butadieno ramificados podem também ser obtidos se espécies aromáticas de polivinila são usadas como agente de copulações, referindo-se a fórmula (4), tal como, por exemplo, a mistura de isômeros de divinil benzeno. Nesse caso, o uso de razões apropriadas permite polímeros tendo um grau de ramificação elevado, maior que 4 e menor que 10, a ser obtido.

[0030] De acordo com a presente invenção, a (co) polimerização aniônica de butadieno ocorre na presença de um catalisador à base de lítio orgânico, por exemplo butil lítio, ainda na presença de um solvente não polar tendo um ponto de ebulição menor que 130°C por exemplo entre 50 e 130°C , alifático ou ciclo-alifático tendo de 4 a 10 átomos de carbono, preferivelmente de 6 a 9, tal como hexano, heptano, octano e isômeros relativos ambos puro e em mistura, ciclohexano e ciclopentano. É também possível usar solventes aromáticos tais como tolueno, etilbenzeno ou benzeno.

[0031] Outros catalisadores à base de lítio orgânico e outros solventes, em adição às condições de polimerização gerais de butadieno, podem ser encontrados, por exemplo, em H. R. Kricheldorf "Handbook of Polymer Synthesis", Dekker, New York, 1991, e referências mencionadas, ou em Kirk-Othmer "Enciclopedia of Chemical Technology" 5ª. ed, Vol. 14, Wiley-Interscience, New York, 2004, e referências mencionadas.

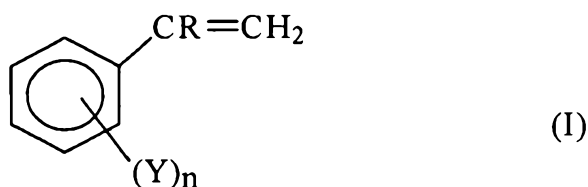
[0032] O butadieno pode ser polimerizado sozinho, para dar homopolímero de

butadieno, ou pode ser copolimerizado em uma mistura com outros co-monômeros, um ou mais, compatível com o mesmo butadieno, presente em uma quantidade de 1 a 50% em peso com relação ao total. Exemplos desses monômeros são monômeros aromáticos de vinila, tais como estireno, α -metil estireno, etc..

[0033] No final da polimerização ou (co) polimerização de butadieno, o solvente de baixo ponto de ebulição é destilado e trocado por um monômero aromático de vinila a fim de manter uma concentração final do (co) -polímero na faixa de 5 a 25% em peso. A substituição do solvente de baixo ponto de ebulição com o monômero aromático de vinila pode ser efetuada por meio de desvolatilização, como descrito em Patente US 6.143.833, ou por meio de uma coluna de destilação, como descrito em patente US 6.471.865.

[0034] Na presente invenção a operação de troca de solvente é realizada por meio de uma simples destilação consistindo em adicionar o monômero aromático de vinila em modo de semi-batelada à mistura de polibutadieno (ou seu copolímero em bloco com estireno) e solvente de baixo ponto de ebulição. Os destilados de solventes de baixo e alto ponto de ebulição assim obtidos podem ser tratados de acordo com dois modos operativos diferentes. O primeiro é uma separação contínua, após condensação da mistura de vapores, por meio de uma coluna de destilação. O segundo é uma separação não contínua por meio de uma coluna de destilação instalada na autoclave usado na operação de troca de solvente.

[0035] O termo "monômero aromático de vinila" como usado na presente descrição e nas reivindicações, essencialmente refere-se a um produto correspondendo à seguinte fórmula geral:



onde R é hidrogênio ou um grupo metila, n é zero ou um inteiro entre 1 e 5 e Y um halogênio tal como cloro ou bromo, ou um radical alquila ou alcoxila tendo de 1 a 4 átomos de carbono.

[0036] Exemplos de monômero aromático de vinilas tendo a fórmula geral acima são: estireno, α -metil estireno, metil estireno, etil estireno, butil estireno, dimetil estireno, mono- , di-, tri-, tetra- , e penta cloroestireno, bromoestireno, metoxiestireno, acetoxiestireno, etc.. Monômeros aromáticos de vinila preferidos são estireno e α -metil estireno.

[0037] Durante a preparação do (co)polímero aromático de vinila, os monômeros aromáticos de vinila tendo fórmula geral (I) podem ser usados sozinhos ou em uma mistura de até 50% em peso com outros monômeros co-polimerizáveis. Exemplos desses monômeros são: ácido (met) acrílico, ésteres de C1-C4 alquila de ácido (met) acrílico, tal como acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de isopropila, acrilato de butila, amidas e nitrilas de ácido (met)acrílico tal como acrilamida, metacrilamida, acrilonitrila, metacrilonitrila, butadieno, etileno, divinil benzeno, anidrido maleico, etc. Acrilonitrila e metacrilato de metila são os monômeros copolimerizáveis preferidos.

[0038] No final da troca do solvente de baixo ponto de ebulição com o monômero aromático de vinila, a nova solução é armazenada em tanques, de que a solução correta é coletada em contínuo e alimentada a uma instalação de massa contínua para produzir (co)polímero aromático de vinilas tal como HIPS e/ou ABS.

[0039] O esquema da instalação semi-contínua da presente invenção tem a vantagem, com relação às instalações contínuas descritas na técnica anterior, de consideravelmente simplificar a gerência de produção "off-grade" e mudanças de campanhas na produção de polibutadieno (ou seu copolímero em bloco com estireno). Um processo de "uma etapa" também permite a produção de HIPS e/ou ABS partindo de (1) polibutadieno linear, tendo uma viscosidade de solução menor do que 70 cPoise, o que poderia criar problemas inaceitáveis de "fluxo frio" no estado sólido, (2) polibutadieno em formato de estrela com um Mooney muito alto (maior que 80) e uma viscosidade em solução maior que 70 cPoise que no momento não pode ser produzido devido às limitações tecnológicas ligadas às instalações de acabamento dos elastômeros.

[0040] Baseado no acima, a solução correta de polímero ou copolímero de

butadieno no monômero aromático de vinila pode ser coletada em contínuo a partir dos tanques de armazenamento relativos, diluída com um solvente apropriado para a polimerização de monômeros aromáticos de vinila, por exemplo etilbenzeno, modificados com possíveis (co) monômeros, acrilonitrila, por exemplo, contendo os agentes de polimerização convencionais para produzir (co)polímeros aromáticos de vinila de alto impacto, e alimentada à seção de polimerização. Um processo para a síntese de radical de (co)polímeros aromáticos de vinila de alto impacto pode ser encontrado em Patente européia EP 400.479.

[0041] Na figura em anexo, um esquema ilustrativo é dado do processo integrado objeto da presente invenção.

[0042] Em particular, o esquema compreende um reator tipo batelada R1 para a síntese aniônica de polibutadieno (ou seu copolímero em bloco com estireno), em que um solvente não polar, de baixo ponto de ebulição (hexano) , novo ou reciclado, butadieno, novo ou reciclado, o possível co-monômero de butadieno e o catalisador de lítio são alimentados, em adição a aditivos de copulação e/ou terminação.

[0043] D1 representa uma autoclave em que a troca do solvente com o monômero aromático de vinila, estireno, por exemplo, ocorre.

[0044] C1 representa uma coluna de destilação para que a mistura de vapores de estireno e hexano são alimentados, que, recuperados no topo e no fundo, respectivamente, são reciclados após purificação em P1 e P2.

[0045] D2, D3, D4 representam os tanques de recebimento cujo a solução trocada do polímero ou (co)polímero de butadieno em estireno, é armazenada.

[0046] CSTR representa um tanque de misturação a qual a solução de (co)polímero de butadieno em estireno e outros aditivos, por exemplo o solvente, óleo de parafina, antioxidantes etc., são alimentados.

[0047] PFRI e PFR2 são reatores tubulares ou de fluxo tampão para a polimerização de radical em massa contínua, dispostos em série com respeito ao fluxo de reação, alimentados com a solução vindo de CSTR e com os produtos químicos, por exemplo, agente iniciador e de transferência de cadeia, pré-misturados em R1 e R2.

[0048] Finalmente, Dev representa o desvolatilizador, operando em uma temperatura na faixa de 200 a 250°C alimentado com a solução polimérica final, que permite a recuperação do solvente e monômeros não reagidos, reciclados para CSTR. Alguns exemplos comparativos e não limitantes são providos a seguir para um melhor entendimento da presente invenção e para sua forma de realização.

[0049] EXEMPLO 1 (comparativo)

[0050] 1,8 kg de polibutadieno INTENE P30 (Polimeri Europa) (Viscosidade em solução de 5% em estireno (SM) = 40 CPs), 2,8 kg de óleo mineral PRIMOL 382 (ESSO) , 20 g de antioxidante IRGANOX 245 e 30 g de estearato de zinco em 32,53 kg de monômero de estireno e 2,8 kg de etil benzeno, são dissolvidos em uma autoclave tipo batelada de 60 litros, equipado com regulação de temperatura e um agente de agitação, aquecendo durante 5 horas a 85°C. 6 g de agente de transferência n-dodecil mercaptano (NDM) e 14 g de iniciador 1, 1-di (terbutil peroxi) ciclohexano (Tx22E50) são então adicionados.

[0051] A solução obtida é alimentada a um primeiro reator PFR equipado com um agitador e um sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 125 a 145°C, onde a pré-polimerização é efetuada com enxerto e inversão de fase.

[0052] A mistura deixando o primeiro reator é transferida para um segundo reator PFR também equipado com um agitador e um sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 150 a 165°C.

[0053] A mistura resultante é a descargada do topo do segundo reator PFR e passada através de um desvolatilizador (que opera sob vácuo a 235°C) onde a fase de borracha é outro monômero reticulado e residual e etilbenzeno são removidos da mistura de polimerização. O polímero moldado assim obtido é granulado através de uma máquina de corte.

[0054] EXEMPLO 2

[0055] 9,9 kg de ciclohexano anidro e 1,8 kg de butadieno anidro são alimentados a um reator de batelada de 60 litros, equipado com um agitador e um sistema de regulação de temperatura, sob atmosfera de nitrogênio. A mistura assim

obtida é aquecida a 40 °C e 1.67 g de lítio n-butil são adicionados.

[0056] Uma vez que a reação de polimerização está completa, 4,46 g de tetracloreto de silicone anidro são adicionados sob agitação por mais 30 minutos. As características de polibutadieno são similares (distribuição de peso molecular e viscosidade em 5% de solução em estireno) a INTENE P30.

[0057] A solução obtida é transferida para uma segunda autoclave de batelada de 60 litros equipada com regulação de temperatura, um agitador, um sistema de regulação de vácuo e sistema de coleta dos condensados. O reator é regulado por termostato a 25°C e é colocado sob vácuo em uma pressão de 70 mbar. Tão logo a presença de líquido é observada no sistema de coleta de condensado, 37,38 kg de estireno são lentamente adicionados e a temperatura de reator é contemporaneamente aumentada para 66°C. A operação é parada quando 14,75 kg de condensados são coletados. A concentração de ciclohexano na dissolução de estireno é menor que 500 ppm. A solução final é armazenada em um tanque por 3 dias.

[0058] 2,8 kg de óleo mineral PRIMOL 382 (ESSO), 20 g de antioxidante IRGANOX 245, 30 g de estearato de zinco, 2,8 kg de etil benzeno, 6 g de um agente de transferência de NDM e 14 g de iniciador Tx22E50, são adicionados à solução obtida.

[0059] A solução obtida é alimentada a um primeiro reator PFR equipado com um agitador e um sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 125 a 145°C, em que uma pré-polimerização é efetuada com enxerto e inversão de fase.

[0060] A mistura deixando o primeiro reator é transferida para um segundo reator PFR também equipado com um agitador e um sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 150 a 165°C.

[0061] A mistura resultante é a descarregada do topo do segundo reator PFR e passada através de um desvolatilizador (que opera sob vácuo a 235°C) onde a fase de borracha é ainda reticulada e monômero residual e etilbenzeno são removidos da mistura de polimerização. O polímero moldado assim obtido é granulado através de

uma máquina de corte.

[0062] EXEMPLO 3

[0063] 9,9 kg de tolueno anidro e 1,8 kg de butadieno anidro são despejados em um reator de batelada de 40 litros equipado com aquecimento e sistemas de agitação, sob atmosfera de nitrogênio inerte. A mistura assim obtida é aquecida a 40°C e 1,67 g de n-butil lítio são adicionados.

[0064] Uma vez que a reação de polimerização está completa, 4,46 g de tetracloreto de silicone anidro são adicionados sob agitação por trinta minutos adicionais. As características de polibutadieno são similares (distribuição de peso molecular, viscosidade em 5% de solução de estireno) para INTENE P30.

[0065] A solução obtida é transferida para uma segunda autoclave de batelada de 60 litros, equipada com controle de temperatura e um agente de agitação, um sistema de regulação de vácuo e sistema de coleta dos condensados. O reator é regulado por termostato para 38°C e colocado sob um vácuo de 70 mbar. Tão logo a presença de um líquido é observada em o sistema de coleta de condensado, 49,79 kg de estireno são lentamente adicionados e a temperatura do reator é contemporaneamente aumentada para 74°C. A operação é parada quando 27,16 kg de condensados foram coletados. A concentração de tolueno na dissolução de estireno é 900 ppm. A solução final é armazenada em um tanque por 3 dias.

[0066] 2,8 kg de óleo mineral PRIMOL 382 (ESSO), 20 g de antioxidante IRGANOX 245, 30 g de estearato de zinco, 2,8 kg de etil benzeno, 6 g de agente de transferência de NDM e 14 g de iniciador Tx22E50.

[0067] A solução obtida é transferida para um primeiro reator PFR, equipado com um agitador e um sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 125°C a 145°C, cujo a polimerização de enxerto é efetuada.

[0068] A mistura deixando o primeiro reator é alimentada a um segundo reator PFR, também equipado com um agitador e sistema de regulação de temperaturas, com um perfil térmico do reator aumentando de 150 a 165°C.

[0069] A mistura resultante é a descarregada do topo do

segundo reator PFR e passada através de um desvolatilizador (que opera sob vácuo a 235°C) onde a fase de borracha é outro monômero reticulado e residual e etilbenzeno são removidos da mistura de polimerização. O polímero moldado assim obtido é granulado através de uma máquina de corte.

[0070] As características de exemplos 1-3 estão indicadas na tabela 1

[0071] TABELA 1

		Exemplo (comparativo)	Exemplo 2	Exemplo 3
Morfologia de fase de borracha		Salami	Salami	salami
D(4,3)	µm	1,33	1,35	1,32
MFI (200°C – 5 kg)	g/10 ⁹	14,6	14,2	14,9
Vicat (5 kg – 50°C)	°C	90,7	90,4	91,0
Teste de tração ISO 527				
Módulo Elástico	MPa	2080	2100	2080
Resistência a escoamento	MPa	22,4	22,0	23,0
Tensão de tração última	MPa	16,4	16,7	16,0
Deformação na ruptura	%	42,3	42,6	42,3
Teste de flexão ISO 178				
Módulo de tração	MPa	2120	2090	2150
Tensão máxima	MPa	39,4	39,0	39,8
IZOD ISO 180 com ranhuras	KJ/m ²	9,8	9,8	9,6
CHARPY ISO 170 com ranhuras	KJ/m ²	9,7	9,5	9,4
Brilho (20°)	%	40	41	42
Brilho (60°)	%	81	80	82

[0072] EXEMPLO 4 (comparativo)

[0073] 3,4 kg de polibutadieno INTENE P30 (Polimeri Europa) (viscosidade em solução a 5% em SM = 40 CPs) , 60 g de antioxidante IRGANOX 1076 em 21,6 lg

de monômero de estireno e 7,8 kg de etil benzeno, são dissolvidos em uma autoclave de batelada de 60 litros, equipado com regulação de temperatura e um agente de agitação, aquecendo durante 6 horas a 60°C. 14 g de agente de transferência terdecil mercaptano (TDM) , 12 g de iniciador Tx22E50 e 7,2 kg de acrilonitrila são então adicionados.

[0074] A solução obtida é transferida para um primeiro reator PFR equipado com um agitador e um sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 108 a 115°C, em que uma pré-polimerização é efetuada, com enxerto e inversão de fase.

[0075] A mistura deixando o primeiro reator é alimentada a um segundo reator PFR, também equipado com um agitador e sistema de regulação de temperaturas, com um perfil térmico do reator aumentando de 150 a 165°C.

[0076] A mistura resultante é a descargada do topo do segundo reator PFR e passada através de um desvolatilizador (que opera sob vácuo a 235°C) onde a fase de borracha é outros monômeros reticulado e residual e etilbenzeno são removidos da mistura de polimerização. O polímero moldado assim obtido é granulado através de uma máquina de corte.

[0077] EXEMPLO 5

[0078] 18,7 kg de ciclohexano anidro e 3,4 kg de butadieno anidro são alimentados a um reator de 60 litros equipado com aquecimento e um agente de agitação, sob atmosfera de nitrogênio. A mistura assim obtida é aquecida a 40°C e 3,16 g de n-butil lítio são adicionados. Uma vez que a reação de polimerização foi completada, 8,42 g de tetracloreto de silicone anidro são adicionados sob agitação por outros trinta minutos. As características de polibutadieno são similares (distribuição de peso molecular, viscosidade em solução a 5% em estireno) para INTENE P30.

[0079] A solução assim obtida é transferida para uma segunda autoclave de batelada de 60 litros, equipada com um regulador de temperatura e agente de agitação, um sistema de regulação de vácuo e sistema para coletar os condensados. O reator é regulado por termostato a 25°C e é colocado sob vácuo em uma pressão

de 70 mbar. Tão logo a presença de líquido é observada no sistema de coleta de condensado, 32,8 kg de estireno são lentamente adicionados e a temperatura de reator é contemporaneamente aumentada para 66°C. A operação é parada quando 27,86 kg de condensados são coletados. A concentração de ciclohexano na dissolução de estireno é menor que 500 ppm. A solução final é armazenada em um tanque por 3 dias.

[0080] 7,8 kg de etilbenzeno, 60 g de antioxidante IRGANOX 1076, 14 g de Agente de transferência de TDM, 12 g de iniciador Tx22E50 e 7,2 kg de acrilonitrila são adicionados à solução obtida.

[0081] A solução assim obtida é transferida para um primeiro reator PFR equipado com um agitador e um sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 125 a 145°C, em que uma pré-polimerização é efetuada com enxerto e inversão de fase.

[0082] A mistura deixando o primeiro reator é transferida para um segundo reator PFR também equipado com um agitador e um sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 150 a 165°C.

[0083] A mistura resultante é a descargada do topo do segundo reator PFR e passada através de um desvolatilizador (que opera sob vácuo a 235°C) onde a fase de borracha é outros monômeros reticulado e residual e etilbenzeno são removidos da mistura de polimerização. O polímero moldado assim obtido é granulado através de uma máquina de corte.

[0084] EXEMPLO 6

[0085] 18,7 kg de tolueno anidro e 3,4 kg de butadieno anidro são alimentados a um reator de 60 litros equipado com um agente de aquecimento e de agitação, sob atmosfera de nitrogênio. A mistura assim obtida é aquecida a 40°C e 3,16 g de n-butil lítio são adicionados. Uma vez que a reação de polimerização foi completada, 8,42 g de tetracloreto de silicone anidro são adicionados sob agitação por outros trinta minutos. As características de polibutadieno são similares (distribuição de peso molecular, viscosidade em solução a 5% em estireno) para INTENE P30.

[0086] A solução assim obtida é transferida para uma segunda autoclave de

batelada de 60 litros, equipada com um regulador de temperatura e agente de agitação, um sistema de regulação de vácuo e um sistema para coletar os condensados. O reator é regulado por termostato a 38°C e é colocado sob vácuo em uma pressão de 70 mbar. Tão logo a presença de líquido é observada no sistema de coleta de condensado, 54,2 kg de estireno são lentamente adicionados e a temperatura de reator é contemporaneamente aumentada para 74°C. A operação é parada quando 51,3 kg de condensados são coletados. A concentração de tolueno na dissolução de estireno é 900 ppm. A solução final é armazenada em um tanque por 3 dias.

[0087] 7,8 kg de etilbenzeno, 60 g de antioxidante IRGANOX 1076, 14 g de agente de transferência de TDM, 12 g de iniciador Tx22E50 e 7,2 kg de acrilonitrila são adicionados à solução assim obtida.

[0088] A solução obtida é transferida para um primeiro reator PFR equipado com um agitador e um sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 125 a 145°C, cuja a pré-polimerização é efetuada com enxerto e inversão de fase.

[0089] A mistura deixando o primeiro reator é transferida para um segundo reator PFR também equipado com um agitador e sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 150 a 165°C.

[0090] A mistura resultante é a descargada do topo do segundo reator PFR e passada através de um desvolatilizador (que opera sob vácuo a 235°C) onde a fase de borracha é outros monômeros reticulado e residual e etilbenzeno são removidos da mistura de polimerização. O polímero moldado assim obtido é granulado através de uma máquina de corte.

[0091] As características de exemplos 4-6 estão indicadas na tabela 2.

[0092] TABELA 2

		Exemplo 4 (comparativo)	Exemplo 5	Exemplo 6
Morfologia de fase de borracha		Salami	Salami	salami

D(4,3)	μm	0,96	0,95	0,96
MFI (200°C – 5 kg)	g/10 ⁹	4,5	4,6	4,5
Vicat (5 kg – 50°C)	°C	104,3	104,1	104,5
Teste de tração ISO 527				
Módulo Elástico	MPa	2150	2180	2120
Resistência a escoamento	MPa	41	39	42
Tensão de tração última	MPa	32,1	33,5	31,5
Deformação na ruptura	%	34,6	34,2	34,0
Teste de flexão ISO 178				
Módulo de tração	MPa	2080	2080	2100
Tensão máxima	MPa	66,9	67,1	65,9
IZOD ISO 180 com ranhuras	KJ/m ²	17,1	16,9	17,0
CHARPY ISO 170 com ranhuras	KJ/m ²	18,2	17,8	18,4
Brilho (20°)	%	44	45	43
Brilho (60°)	%	82	83	82

[0093] EXEMPLO 7 (comparativo)

[0094] 1,8 kg de polibutadieno INTENE 50 (Polimeri Europa) (viscosidade em solução a 5% em estireno (SM) = 170 CPs), 0,64 kg de óleo mineral PRIMOL 382 (ESSO) , 16 g de antioxidante IRGANOX 245 e 30 g de estearato de zinco em 27,1 kg de monômero de estireno e 2,6 kg de etil benzeno, são dissolvidos em um reator de 60 litros equipado com um agente de aquecimento e de agitação, aquecendo durante 5 horas a 85°C. 5 de agente de transferência de TDM e 8 g de iniciador Tx22E50 são então adicionados.

[0095] A solução assim obtida é alimentada a um primeiro reator PFR equipado com um agitador e sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 125 a 135°C, em que uma pré-polimerização é efetuada com enxerto e inversão de fase.

[0096] A mistura deixando o primeiro reator é transferida para um segundo reator

PFR também equipado com um agitador e sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 145 to 165 °C.

[0097] A mistura resultante é a descargada do topo do segundo reator PFR e passada através de um desvolatilizador (que opera sob vácuo a 235°C) onde a fase de borracha é outro monômero reticulado e residual e etilbenzeno são removidos da mistura de polimerização. O polímero moldado assim obtido é granulado através de uma máquina de corte.

[0098] EXEMPLO 8

[0099] 8,1 kg de ciclohexano anidro e 1,8 kg de butadieno anidro são alimentados a um reator de 60 litros equipado com um agente de aquecimento e de agitação, sob atmosfera de nitrogênio. A mistura obtida é aquecida para 50°C e 0,88 g de n-butil lítio é adicionado. Uma vez que a reação de polimerização foi completada, 1,62 g de ácido heptanóico é adicionado e a mistura é deixada sob agitação por outros trinta minutos. As características de polibutadieno são similares (distribuição de peso molecular, viscosidade em solução a 5% em estireno) para INTENE 50.

[00100] A solução obtida é transferida para uma segunda autoclave de batelada de 60 litros, equipado com um regulador de temperatura e agente de agitação, um sistema de regulação de vácuo e um sistema para coletar os condensados. O reator é regulado por termostato a 25°C e é colocado sob vácuo em uma pressão de 70 mbar. Tão logo a presença de líquido é observada no sistema de coleta de condensado, 31,1 kg de estireno são lentamente adicionados e a temperatura de reator é contemporaneamente aumentada para 66°C. A operação é parada quando 12,07 kg de condensados são coletados. A concentração de ciclohexano na dissolução de estireno é 500 ppm. A solução final é armazenada em um tanque por 3 dias.

[00101] 0,64 kg de óleo mineral PRIMOL 382 (ESSO), 16 g de antioxidante IRGANOX 245, 30 g. de estearato de zinco, 2.6 kg de etil benzeno, 5 g de agente de transferência de TDM, e 8 g de iniciador Tx22E50 são adicionados à solução obtida.

[00102] A solução obtida é transferida para um primeiro reator PFR equipado com

um agitador e um sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 125 a 135 °C, em que uma pré-polimerização é efetuada com enxerto e inversão de fase.

[00103] A mistura deixando o primeiro reator é transferida para um segundo reator PFR também equipado com um agitador e sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 145 a 165 °C.

[00104] A mistura resultante é a descargada do topo do segundo reator PFR e passada através de um desvolatilizador (que opera sob vácuo a 235 °C) onde a fase de borracha é outro monômero reticulado e residual e etilbenzeno são removidos da mistura de polimerização. O polímero moldado assim obtido é granulado através de uma máquina de corte.

[00105] EXEMPLO 9

[00106] 8,1 kg de tolueno anidro e 1,8 kg de butadieno anidro são despejados em um reator de batelada de 60 litros equipado com agente de aquecimento e de agitações, sob atmosfera de nitrogênio. A mistura obtida é aquecida a 50 °C e 0,88 g de n-butil lítio são adicionados.

[00107] Uma vez que a reação de polimerização foi completada, 1.62 g de ácido heptanóico é adicionado sob agitação por trinta minutos adicionais. As características de polibutadieno são similares (distribuição de peso molecular, viscosidade em solução a 5% em estireno) para INTENE 50.

[00108] A solução obtida é transferida para uma segunda autoclave de batelada de 60 litros, equipado com controle de temperatura e agente de agitações, um sistema de regulação de vácuo e um sistema para coletar os condensados. O reator é regulado por termostato para 38 °C e colocado sob vácuo em uma pressão de 70 mbar. Tão logo a presença de líquido é observada no sistema de coleta de condensado, 41,25 kg de estireno são lentamente adicionados e a temperatura de reator é contemporaneamente aumentada para 74 °C. A operação é parada quando 22,22 kg de condensados são coletados. A concentração de tolueno na dissolução de estireno é menor que 500 ppm. A solução final é armazenada em um tanque por 3 dias.

[00109] 0,64 kg de óleo mineral PRIMOL 382 (ESSO), 16 g de antioxidante IRGANOX 245, 30 g de estearato de zinco, 2,6 kg de etil benzeno, 5 g de agente de transferência de TDM e 8 g de iniciador Tx22E50 são adicionados à solução obtida.

[00110] A solução obtida é transferida para um primeiro reator PFR, equipado com um agitador e sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 125°C a 135°C, cujo a pré-polimerização é efetuada com enxerto e inversão de fase.

[00111] A mistura deixando o primeiro reator é alimentada a um segundo reator PFR, também equipado com um agitador e sistema de regulação de temperaturas, com um perfil térmico do reator aumentando de 145 a 165°C.

[00112] A mistura resultante é a descargada do topo do segundo reator PFR e passada através de um desvolatilizador (que opera sob vácuo a 235°C) onde a fase de borracha é outro monômero reticulado e residual e etilbenzeno são removidos da mistura de polimerização. O polímero moldado assim obtido é granulado através de uma máquina de corte.

[00113] As características de o produtos obtidas nos exemplos 7-9 estão indicadas na tabela 3

[00114] TABELA 3

		Exemplo 7 (comparativo)	Exemplo 8	Exemplo 9
Morfologia de fase de borracha		Salami	Salami	salami
D(4,3)	µm	3,0	2,92	2,97
MFI (200°C – 5 kg)	g/10 ⁹	3,9	3,6	4,2
Vicat (5 kg – 50°C)	°C	90,0	91,2	90,5
Teste de tração ISO 527				
Módulo Elástico	MPa	1600	1570	1640
Resistência a escoamento	MPa	20,0	17	23
Tensão de tração última	MPa	25,0	25,4	25,3
Deformação na ruptura	%	65,0	64,8	64,2
TESTE DE FLEXÃO ISO 178				

Módulo de tração	MPa	1650	1650	1690
Tensão máxima	MPa	37,0	36,1	36,8
IZOD ISO 180 com ranhuras	KJ/m ²	9,0	8,9	9,0
CHARPY ISO 170 com ranhuras	KJ/m ²	9,5	9,5	9,3

[00115] EXEMPLO 10 (Comparativo)

[00116] 3,4 kg de polibutadieno INTENE 50 (Polimeri Europa) (viscosidade em solução a 5% em SM = 100 CPs) , 20 g de antioxidante ANOX 245 PP18 em 22,2 kg de monômero de estireno e 7,4 kg de etil benzeno, são dissolvidos em um reator de batelada de 60 litros equipado com agente de regulação de temperatura e um de agitação, aquecendo por 6 horas a 60°C. 20 g de agente de transferência NDM, 12 g de iniciador Tx22E50 e 7,2 kg de acrilonitrila são então adicionados.

[00117] A solução obtida é alimentada a um primeiro reator PFR equipado com um agitador e um sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 110 a 120°C, em que uma pré-polimerização é efetuada, com enxerto e inversão de fase.

[00118] A mistura deixando o primeiro reator é transferida para um segundo reator PFR também equipado com um agitador e um sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 145 a 155°C.

[00119] A mistura resultante é a descargada do topo do segundo reator PFR e passada através de um desvolatilizador (que opera sob vácuo a 235°C) onde a fase de borracha é outros monômeros reticulado e residual e etilbenzeno são removidos da mistura de polimerização. O polímero moldado assim obtido é granulado através de uma máquina de corte.

[00120] EXEMPLO 11

[00121] 14,4 kg de ciclohexano anidro e 3,2 kg de butadieno anidro são despejados em um reator de batelada de 60 litros equipado com agente de aquecimento e de agitações, sob atmosfera de nitrogênio. A mistura obtida é aquecida a 50°C e 1,70 g de n-butil lítio anidro é adicionado.

[00122] Uma vez que a reação de polimerização foi completada, 3,12 g de ácido

heptanóico são adicionados sob agitação por trinta minutos adicionais. As características de polibutadieno são similares (distribuição de peso molecular, viscosidade em solução a 5% em estireno) para INTENE 50.

[00123] A solução obtida é transferida para uma segunda autoclave de batelada de 60 litros, equipada com controle de temperatura, um agente de agitação, um sistema de regulação de vácuo e um sistema para coletar os condensados. O reator é controlado por termostato para 25°C e colocado sob vácuo em uma pressão de 70 mbar. Tão logo a presença de líquido é observada no sistema de coleta de condensado, 29,25 kg de estireno são lentamente adicionados e a temperatura de reator é contemporaneamente aumentada para 66°C. A operação é parada quando 21,45 kg de condensados são coletados. A concentração de ciclohexano na dissolução de estireno é menor que 500 ppm. A solução final é armazenada em um tanque por 3 dias.

[00124] 7,4 kg de etil benzeno, 20 g de antioxidante ANOX PP18, 20 g de NDM, 12 g de iniciador Tx22E50 e 7,2 kg de acrilonitrila são adicionados à solução obtida.

[00125] A solução obtida é transferida para um primeiro reator PFR, equipado com um agitador e sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 110°C a 120°C, cujo a pré-polimerização é efetuada com enxerto e inversão de fase.

[00126] A mistura deixando o primeiro reator é alimentada a um segundo reator PFR, também equipado com um agitador e sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 145 a 155°C.

[00127] A mistura resultante é a descargada do topo do segundo reator PFR e passada através de um desvolatilizador (que opera sob vácuo a 235°C) onde a fase de borracha é outros monômeros reticulado e residual e etilbenzeno são removidos da mistura de polimerização. O polímero moldado assim obtido é granulado através de uma máquina de corte.

[00128] EXEMPLO 12

[00129] 14,4 kg de tolueno anidro e 3,2 kg de butadieno anidro são despejados em um reator de batelada de 60 litros equipado com agente de aquecimento e de

agitações, sob atmosfera de nitrogênio. A mistura obtida é aquecida a 50°C e 1,70 g de n-butil lítio são adicionados.

[00130] Uma vez que a reação de polimerização foi completada, 3,12 g de ácido heptanóico são adicionados sob agitação por um adicional de trinta minutos. As características de polibutadieno são similares (distribuição de peso molecular, viscosidade em solução a 5% em estireno) para INTENE 50.

[00131] A solução obtida é transferida para uma segunda autoclave de batelada de 60 litros, equipada com controle de temperatura, um agente de agitação, um sistema de regulação de vácuo e um sistema para coletar os condensados. O reator é regulado por termostato para 38°C e colocado sob vácuo em uma pressão de 70 mbar. Tão logo a presença de líquido é observada no sistema de coleta de condensado, 47,30 kg de estireno são lentamente adicionados e a temperatura de reator é contemporaneamente aumentada para 66°C. A operação é parada quando 39,50 kg de condensados são coletados. A concentração de tolueno na dissolução de estireno é menor que 500 ppm. A solução final é armazenada em um tanque por 3 dias.

[00132] 7,4 kg de etil benzeno, 20 g de antioxidante ANOX PP18, 20 g de NDM, 12 g de iniciador Tx22E50 e 7,2 kg de acrilonitrila são adicionados à solução obtida.

[00133] A solução obtida é transferida para um primeiro reator PFR, equipado com um agitador e um sistema de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 110°C a 120°C, cujo a pré-polimerização é efetuada com enxerto e inversão de fase.

[00134] A mistura deixando o primeiro reator é alimentada a um segundo reator PFR, também equipado com um sistema agitador e de regulação de temperatura, com um perfil térmico do reator aumentando de 145 a 155°C.

[00135] A mistura resultante é a descargada do topo do segundo reator PFR e passada através de um desvolatilizador (que opera sob vácuo a 235°C) onde a fase de borracha é outros monômeros reticulado e residual e etilbenzeno são removidos da mistura de polimerização. O polímero moldado assim obtido é granulado através de uma máquina de corte.

[00136] As características dos produtos obtidos em exemplos 10-12 estão indicadas na tabela 4

[00137] TABELA 4

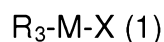
		Exemplo 7 (comparativo)	Exemplo 8	Exemplo 9
Morfologia de fase de borracha		Salami	Salami	salami
D(4,3)	µm	8,40	8,10	8,20
MFI (200°C – 5 kg)	g/10 ⁹	7,6	7,6	7,4
Vicat (5 kg – 50°C)	°C	103,3	102,8	103,3
Teste de tração ISO 527				
Módulo Elástico	MPa	1490	1450	1470
Resistência a escoamento	MPa	34,5	33,9	35,0
Tensão de tração última	MPa	33,9	34,2	33,8
Deformação na ruptura	%	57,9	57,2	58,1
Teste de flexão ISO 178				
Módulo de tração	MPa	1520	1480	1500
Tensão máxima	MPa	43,6	43,8	43,1
IZOD ISO 180 com ranhuras	KJ/m ²	8,1	7,9	8,3
CHARPY ISO 170 com ranhuras	KJ/m ²	8,3	8,4	8,5

REIVINDICAÇÕES

1. Processo integrado semi-contínuo para a produção de (co)polímeros aromáticos de vinila de alto impacto, por meio de polimerização aniônica/de radical em sequência, partindo de butadieno, compreendendo:

a. polimerizar anionicamente pelo menos um monômero de butadieno em um reator de batelada, na presença de compostos de organólítio e um solvente não polar tendo um ponto de ebulição inferior a 130°C;

bl. efetuar uma fase de terminação de cadeia do polímero à base de butadieno, no final da polimerização, por meio de pelo menos um derivado de halogênio tendo a fórmula geral:

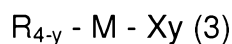


onde X representa um halogênio, tal como cloro ou bromo, M representa um elemento de Grupo IV A, tal como carbono ou silicone, e R é um radical C₁-C₈ alquila, ou com ácidos carboxílicos, solúvel no solvente não polar tendo um ponto de ebulição inferior a 130°C, tendo a fórmula geral:



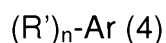
onde R¹ é um radical alquila com um número de átomos de carbono maiores do que ou iguais a 6, por exemplo de 6 a 18; e/ou

b2. efetuar uma primeira fase de copulação da cadeia de polímero por meio de pelo menos um derivado de halogênio selecionado dentre os tendo a fórmula geral:



com X, M e R tendo o significado definido acima e y sendo um inteiro dentro da faixa de 2 a 4, extremos incluídos; e/ou

b3. efetuar uma segunda fase de copulação por meio de pelo menos um derivado aromático selecionado dentre os tendo a fórmula geral:



onde R' representa um radical C₂-C₅ alquenila, Ar um radical C₆- C₁₈ aromático, possivelmente substituído por grupos não atraentes de elétrons, considerando que n é um inteiro na faixa de 2 a 10;

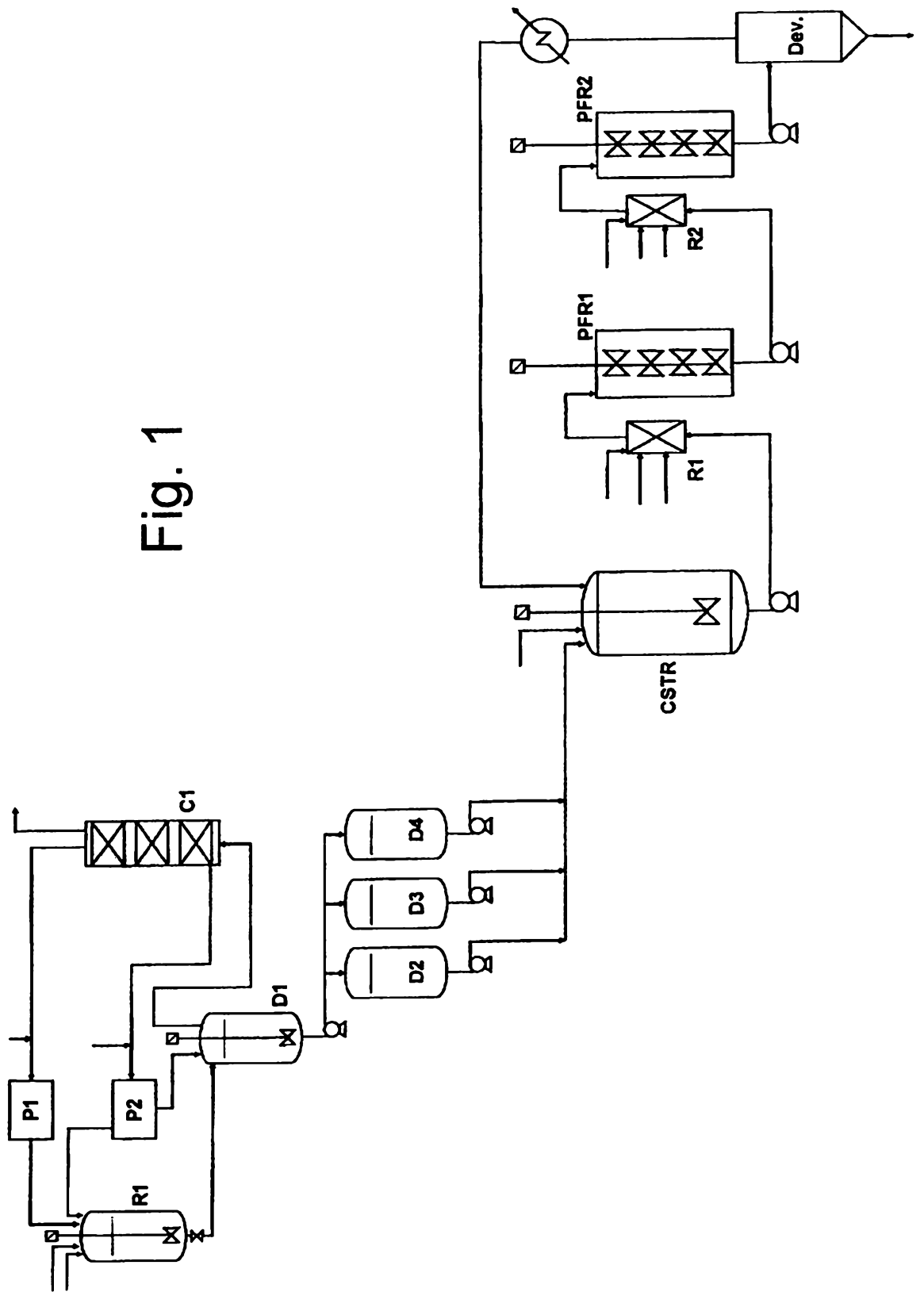
caracterizado pelo fato de compreender ainda:

- c. trocar em batelada o solvente não polar tendo um ponto de ebulição inferior a 130°C, com um monômero aromático de vinila;
- d. armazenar em tanques a solução de polímero à base de butadieno em um monômero aromático de vinila, de acordo com o tipo de polímero obtido; e
- e. alimentar a solução de polímero à base de butadieno no monômero aromático de vinila, junto com aditivos de polimerização convencionais e possivelmente um co-monômero, para um reator de polimerização, para produzir um (co)polímero aromático de vinila de alto impacto por polimerização de radical; e
- f. recuperar o (co)polímero aromático de vinila de alto impacto a partir do reator de polimerização.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura de vapores do solvente tendo um ponto de ebulição inferior a 130°C e monômero aromático de vinila gerada pela operação de troca de solvente, é separada em contínuo, após condensação da mistura de vapor, por meio de uma coluna de destilação.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura de vapor do solvente tendo um ponto de ebulição inferior a 130°C e monômero aromático de vinila gerada pela operação de troca de solvente, é separada em batelada por meio de uma coluna de destilação diretamente instalada na autoclave usada para operação de troca de solvente.

Fig. 1



RESUMO

“PROCESSO INTEGRADO SEMI-CONTÍNUO PARA A PRODUÇÃO DE (CO)POLÍMEROS AROMÁTICOS DE VINILA DE ALTO IMPACTO”

Butadieno é anionicamente polimerizado (ou copolimerizado em bloco com estireno) em um solvente não polar de baixo ponto de ebulição na presença de compostos de organolítio. No final da polimerização, o solvente não polar é trocado com estireno e a nova solução é armazenada em tanques em relação ao tipo de polibutadieno (ou seu copolímero em bloco com estireno) obtido. A solução de polibutadieno (e/ou seu copolímero em bloco com estireno) com o conjunto desejado de propriedades é então alimentada a uma instalação de produção de (co)polímeros aromáticos de vinila de alto impacto.