



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

(21) **PI 0614868-9 A2**



(22) Data de Depósito: 17/08/2006
(43) Data da Publicação: 04/12/2012
(RPI 2187)

(51) *Int.Cl.:*
C08J 11/08
C08J 3/14
C08J 3/16

(54) **Título:** MÉTODO PARA RECUPERAR UM POLÍMERO DE UM MEIO LÍQUIDO

(30) **Prioridade Unionista:** 19/08/2005 FR 05.08634

(73) **Titular(es):** SOLVAY

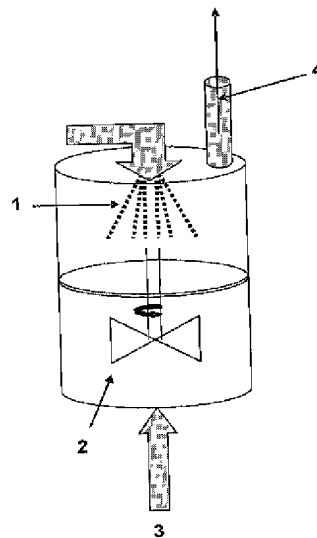
(72) **Inventor(es):** Bernard Vandenhende, Eric Fassiau, Jean-Christophe Lepers, Jean-Raphael Caille

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006065396 de 17/08/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/020280de 22/02/2007

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA RECUPERAR UM POLÍMERO DE UM MEIO LÍQUIDO. É descrito um método para recuperar um polímero de um meio líquido (1) contendo substancialmente o polímero e um solvente para este, em que: (a) este meio líquido (1) é injetado em um reator (2) contendo uma mistura líquida substancialmente monofásica agitado compreendendo uma fração principal em peso de um não solvente e uma fração secundária em peso de um solvente, a mistura tendo uma composição e temperatura tais que o polímero precipite dela progressivamente; (b) o polímero é recuperado na forma de partículas em suspensão (5) em um líquido rico em não solvente; (c) as partículas de polímero (9) são separadas do líquido.



“MÉTODO PARA RECUPERAR UM POLÍMERO DE UM MEIO LÍQUIDO”

A presente invenção diz respeito a um método para recuperar um polímero de um meio líquido contendo-o, bem como a um pó de partículas de polímero que pode ser obtido por este método.

Polímeros são abundantemente usados em várias formas, principalmente no estado sólido. Entretanto, acontece que, em um ou mais estágios de sua existência, eles estão presentes em um meio líquido, mais freqüentemente na forma de uma solução em um solvente do qual eles têm que ser extraídos. Assim, soluções de polímero têm que ser tratadas no final de alguns processos de polimerização (denominados "processos de polimerização por solução"), durante alguns processos de reciclagem e durante a limpeza de algumas instalações para a fabricação de objetos ou tintas a base de polímero. A recuperação do polímero no estado sólido a começar de uma solução em geral envolve pelo menos uma etapa de evaporar o solvente. Atualmente, esta operação é geralmente cara, por causa de seu consumo de energia, e não leva necessariamente a partículas de polímero de uma granulometria adequada. Além disso, essas partículas de polímero geralmente têm um teor de solvente residual que não é desprezível.

O pedido de patente JP 11/012390 descreve um método para recuperar um polímero em solução, de acordo com o qual a dita solução é atomizada e posta em contato com vapor de maneira a evaporar os resíduos de solvente. Entretanto, observou-se que este método é apenas aplicável a soluções de polímero diluídas, soluções que são muito concentradas sendo muito viscosas para a formação de gotículas pela atomização.

O pedido de patente publicado com o número WO 03/054064 em nome de Solvay descreve um método para recuperar um polímero em solução em um solvente, o todo formando um meio homogêneo. Este método compreende as seguintes etapas:

(1) um não solvente é adicionado ao meio homogêneo de maneira a torná-lo heterogêneo;

(2) o meio heterogêneo é convertido em gotículas por atomização;

5 (3) as gotículas são postas em contato com um gás que evapora o solvente;

(4) o polímero é recuperado na forma de partículas.

Embora o método descrito neste último pedido possibilite recuperar polímeros a começar com soluções mais concentradas, observou-se
10 que, neste caso, a remoção do solvente pela evaporação durante a etapa (3) não é sempre alcançada com a eficiência desejada, sendo possível que uma parte não desprezível do solvente seja encontrada nas partículas de polímero que aglomeram-se e formam crostas no dispositivo de atomização. Além disso, a fim de reduzir a altura do dispositivo a proporções razoáveis,
15 geralmente é usada uma alta temperatura, que leva rapidamente ao entupimento dos bocais de atomização.

Outros métodos envolvendo a atomização/nebulização de uma solução de polímero têm sido propostos. Assim, por exemplo, a patente CA 617.788 descreve um método para recuperar polímeros residuais,
20 dissolvendo-os em um solvente de baixo ponto de ebulição e injetando a solução em água fervendo ou, ao contrário, injetando vapor na solução de polímero. Entretanto, as partículas de polímero obtidas desta maneira são na forma de flocos esponjosos, que têm um alto teor de solvente residual e que são difíceis e até mesmo impossíveis de ser empregados por técnicas usuais
25 (extrusão, calandragem, moldagem por injeção, etc.). Além disso, o método descrito neste documento é um método descontínuo que, em um método industrial, não é economicamente vantajoso.

O objetivo da presente invenção é conseqüentemente a provisão de um método melhorado para recuperar um polímero de um meio

líquido contendo o polímero a concentrações que podem ser altas, permitindo ao mesmo tempo que um produto sólido resultante seja obtido com um baixo teor de solvente residual e uma morfologia e distribuição de tamanho de partícula que são facilmente controlados. Este método é também um que pode ser facilmente adaptado para ser contínuo.

A presente invenção conseqüentemente diz respeito a um método para recuperar um polímero de um meio líquido contendo o polímero e um solvente para este, de acordo com o qual:

(a) este meio líquido é injetado em um reator contendo uma mistura líquida substancialmente monofásica agitada compreendendo uma fração principal em peso de um não solvente e uma fração secundária em peso de solvente, a mistura tendo uma composição e temperatura tais que o polímero precipite dela progressivamente;

(b) o polímero é recuperado na forma de partículas suspensas em um líquido rico em não solvente;

(c) as partículas de polímero são separadas do líquido.

O fator chave na presente invenção, portanto, baseia-se na combinação de um "banho" de precipitação contendo o solvente (e não apenas um não solvente) e agitação adequada do dito banho. Sem querer ficar preso a nenhuma teoria particular, o requerente pensa que o fato de usar, como um "banho" de precipitação, uma mistura de um não solvente e um solvente reduz a taxa de precipitação e, assim procedendo, torna possível/facilita a drenagem do solvente das gotículas da solução. Além disso, o fato de usar agitação adequada possibilita manter as partículas de polímero em suspensão durante sua formação (de gotículas de solução) e impedir sua aglomeração.

O polímero cuja recuperação é visada pelo método de acordo com a presente invenção pode ser de qualquer natureza. Ele pode consistir em uma resina termoplástica ou em um elastômero, mas, de qualquer maneira, uma resina que pode ser dissolvida em um solvente e que portanto não é

reticulada, ou é reticulada apenas até um certo ponto. Ela pode consistir em uma resina que não foi previamente usada (ou resina virgem), que não passou por nenhuma formação por fusão, exceto possível granulação, ou pode consistir em uma resina já usada (rejeito de produção ou resina reciclada). Ela
5 pode consistir em polímeros apolares, tais como polímeros de etileno (PE) ou polímeros de propileno (PP). Ela pode também consistir em polímeros polares, tais como polímeros derivados de monômeros de estireno, monômeros acrílicos e monômeros etilenicamente insaturados halogenados ou além disso copolímeros de etileno/álcool vinílico (EVOH) ou
10 etileno/acetato de vinila ou butil acrilato (EVA, EBA, etc.). Ela pode também consistir em polímero termoplásticos resultantes de reações de condensação, tais como policarbonatos obtidos pela reação de bisfenol A e fosgene, por exemplo.

Entre os polímeros derivados de monômeros de estireno, pode-se
15 se mencionar homopolímeros e copolímeros de estireno. Entre homopolímeros de estireno que podem ser recuperados pelo método da presente invenção, pode-se mencionar poliestireno transparente denominado "cristal" ou "uso geral", definido, por exemplo, na "Encyclopedia of Polymer
Science and Engineering", publicada por John Wiley & Sons, volume 16,
20 1989, páginas 62-63. Pode-se mencionar também poliestireno expandido que pode ser obtido tanto pela adição de um agente de sopro, tal como, por exemplo, pentano, durante a polimerização, e pelo tratamento subsequente com vapor, quanto pela injeção de um gás (pentano, por exemplo) sob pressão no polímero fundido durante sua extrusão.

25 Entre os copolímeros de estireno que podem ser recuperados pelo método da presente invenção, pode-se mencionar:

- . copolímeros de estireno com acrilonitrila;
- . copolímeros de estireno com acrilatos de alquila, tal como metacrilato de metila, por exemplo;

- . copolímeros de estireno com anidrido maleico;
 - . copolímeros de estireno com divinilbenzeno;
 - . copolímeros de estireno com alquilestirenos, tal como alfa-metilestireno, por exemplo;
- 5 . copolímeros aleatórios de estireno e butadieno;
- . copolímeros compreendendo um bloco contendo unidades de estireno e um bloco elastomérico; poliestirenos denominados "poliestireno de alto impacto (HIPS)" pertencente a esta categoria. Esses copolímeros são mais freqüentemente obtidos por enxerto do bloco elastomérico no bloco de
- 10 estireno. Como blocos elastoméricos enxertáveis, pode-se mencionar copolímeros de polibutadieno, butadieno-estireno e terpolímeros de etileno-propileno-dieno. O bloco contendo unidades de estireno podem por si ser um copolímero, tal como um copolímero de estireno-acrilonitrila ou um copolímero de estireno-metacrilato de metila.

15 Entre os polietilenos derivados de monômeros acrílicos, pode-se mencionar polímeros derivados de acrilatos e metacrilatos de alquila, dos quais o radical alquila tem 1 a 18 átomos de carbono. Como exemplos desses polietilenos, pode-se mencionar acrilatos e metacrilatos de metila, n-propila e n-butila.

20 A definição "polietilenos derivados de monômeros halogenados etilenicamente insaturados" significa, de acordo com o significado da presente invenção, homopolímeros desses monômeros, bem como copolímeros que esses monômeros formam entre si e/ou com pelo menos um monômero não halogenado etilenicamente insaturado. O

25 monômero halogenado é preferivelmente escolhido de monômeros clorados e fluorados, particularmente de monômeros clorados.

Polímeros derivados de monômeros fluorados denotam homopolímeros desses monômeros e copolímeros que esses formam com pelo menos um outro monômero halogenado, e/ou um outro monômero não

halogenado etilenicamente insaturado, tais como etileno, acetato de vinila e monômeros acrílicos e metacrílicos.

5 Monômeros fluorados denotam monômeros fluorados etilenicamente insaturados que são alifáticos e que têm um ou mais átomos de flúor como o único heteroátomo ou heteroátomos. Como exemplos de monômeros fluorados dos quais o número de átomos de flúor é 1, pode-se mencionar fluoreto de alquila fluoreto de vinila. Como um exemplo de um monômero fluorado do qual o número de átomos de flúor é 2, pode-se mencionar fluoreto de vinilideno.

10 Uma referência particular é acordada com polímeros de fluoreto de vinilideno. Polímeros de fluoreto de vinilideno denotam, com os propósitos da presente invenção, todos polímeros contendo pelo menos aproximadamente 50 % em peso de unidades monoméricas derivadas de fluoreto de vinilideno e, portanto, igualmente homopolímeros de fluoreto de vinilideno, bem como copolímeros de fluoreto de vinilideno com um ou mais monômeros etilenicamente insaturados que são vantajosamente fluorados. Como exemplos de outros monômeros fluorados que podem ser usados, pode-se mencionar fluoreto de vinila, trifluoroetileno, clorofluoroetileno, tetrafluoroetileno e hexafluoropropileno.

20 Polímeros derivados de polímeros clorados denotam homopolímeros desses monômeros e os copolímeros que esses formam com pelo menos um outro monômero halogenado e/ou com um outro monômero não halogenado etilenicamente insaturado tais como ésteres vinílicos, monômeros acrílicos ou metacrílicos, monômeros de estireno e monômeros olefínicos.

25 Monômeros clorados denotam monômeros clorados etilenicamente insaturados que são alifáticos e que têm para o único heteroátomo ou átomos um ou mais átomos de cloro. Como exemplos de monômeros clorados, dos quais o número de átomos de cloro é 1, pode-se

mencionar cloreto de alila, cloreto de crotila e cloreto de vinila. Como um exemplo de um monômero clorado do qual o número de átomos de cloro é 2, pode-se mencionar cloreto de vinilidina.

O método de acordo com a presente invenção também aplica-se a misturas dos polímeros supramencionados, quer eles sejam da mesma natureza, quer de uma natureza diferente. Entre essas misturas de polímeros, pode-se mencionar:

- . misturas de poliestireno e polifenilenóxido;
- . misturas de poliestireno e elastômeros, tais como copolímeros elastoméricos de butadieno-estireno;
- . misturas, conhecidas pelo nome de "resinas ABS", que compreendem uma fase elastomérica baseada em um copolímero de estireno-butadieno disperso em uma matriz vítrea contínua a base de um copolímero de estireno-acrilonitrila;
- . misturas dessas resinas ABS com policarbonatos;
- . misturas de polímeros derivadas de cloreto de vinila com resinas ABS.

Entre todos os polímeros e misturas de polímeros supramencionados, bons resultados têm sido obtidos com polímeros derivados de poli(cloreto de vinila) (PVC), com polímeros derivados de fluoretos e cloretos de vinilideno (PVDF e PVDC), com homopolímeros e copolímeros de estireno, com resinas ABS, com policarbonatos e com misturas desses polímeros. Polímeros que podem particularmente ser recuperados pelo método de acordo com a invenção são PVC, PVDC, "poliestireno "cristal", "poliestireno de alto impacto", resinas ABS e policarbonatos. Em particular, PVC, os homo e copolímeros de estireno e resinas ABS são bastante adequados no método de acordo com a invenção.

O polímero pode ser em qualquer forma. Ele pode consistir, por exemplo, em resíduo de polimerização, composição ou processamento,

conforme possa ser o caso, no estado líquido ou pastoso, possivelmente ainda em solução em um solvente. Ele pode também consistir em artigos sólidos contendo um ou mais aditivos usuais, tais como, por exemplo, plastificantes, estabilizantes, antioxidantes, retardantes de chama, pigmentos, cargas, etc., incluindo fibras de reforço. Essas fibras podem ser de qualquer tipo, natural ou sintética, e pode-se fazer uso em particular de fibras de vidro, celulose ou plástico. Elas geralmente consistem em fibras de plástico, em particular, fibras de poliéster.

O método de acordo com a presente invenção aplica-se à recuperação de qualquer polímero contido em um meio líquido, o próprio contendo um solvente para o dito polímero. De acordo com a invenção, este solvente, no qual o polímero é pelo menos parcialmente solúvel, e mais freqüentemente completamente solúvel, é em geral um líquido com um parâmetro de solubilidade (cuja definição e valores experimentais aparecem em "Properties of Polymers", D. W. Van Krevelen, 1990 edition, pp. 200-202, bem como em "Polymer Handbook", J. Brandrup e E. H. Immergut, Editores, Second Edition, p. IV-337 a IV-359) que está próximo do parâmetro de solubilidade para o polímero e/ou que tem fortes interações com ele (ligações de hidrogênio, por exemplo). O termo "próximo de" deve definir os parâmetros de solubilidade do polímero (expressa em MPa^{1/2}) que no geral não diferem entre si em mais que aproximadamente 1,8.

Em geral, um solvente orgânico, preferivelmente polar, é usado, tais como cetonas, e em particular MEK (metil etil cetona), que dá bons resultados com muitos polímeros e em particular com polímeros halogenados, tal como PVC. Solventes significam substâncias simples, bem como misturas de substâncias. Em particular, no caso de um processo de reciclagem que funciona continuamente e/ou em um circuito fechado, o solvente pode ser um fluxo de líquido reciclado e pode conter uma certa quantidade de não solvente. Em geral, o ponto de ebulição desses compostos

em condições normais é abaixo de 150 °C, mais freqüentemente abaixo de 120 °C. A possível presença de água nesses compostos ou nessas misturas de compostos não é excluída. É preferível no entanto que esses compostos não sejam muito solúveis em água (uma baixa solubilidade em geral correspondente a 30 % em peso, preferivelmente da ordem de 20 % em peso ou mesmo 6 % em peso (no caso de DEK) com base no peso de água em condições de temperatura e pressão normais) ou eles em si somente se dissolvam uma pequena quantidade de água.

Como exemplos de solventes que são bem adequados, pode-se mencionar:

- . MEK (metil etil cetona), no caso em que o polímero é PVC ou uma resina ABS;
- . uma mistura MEK – hexano, possivelmente contendo água, no caso em que o polímero PVC;
- . DEK (dietil cetona), no caso em que o polímero é poliestireno "cristal", poliestireno de "alto impacto" ou uma resina ABS;
- . cicloexanona ou ciclopentanona, no caso em que o polímero é PVDF ou PVDC;
- . uma mistura de água e álcool (etanol, metanol, propanol, etc.), no caso em que o polímero é EVOH;
- . hexano, cicloexano ou heptano, no caso em que o polímero é PE; etc.

O não solvente usado no método de acordo com a invenção tem em geral um parâmetro de solubilidade diferente do polímero a ser recuperado, e não apresenta uma forte interação com ele. O termo "diferente" no geral significa que a diferença entre os parâmetros de solubilidade do não solvente e do polímero excede 4 ou mesmo 6 unidades. Um não solvente que é bastante adequado (uma vez que tem uma alta diferença no parâmetro de solubilidade em relação à maioria dos polímeros e que é vantajoso do ponto

de vista ambiental) é água, particularmente quando o polímero a ser recuperado é uma resina ABS, um polímero de estireno ou PVC. Além do mais, muitos tipos de resíduos plásticos contêm uma quantidade não desprezível de água que portanto será também encontrada no meio e, portanto, deste ponto de vista, a escolha de água como um não solvente é igualmente judiciosa. Quando o polímero a ser recuperado é PVDF ou PVDC, um não solvente bastante adequado é metanol.

No método de acordo com a presente invenção, o meio líquido do qual o solvente tem que ser removido a fim de recuperar o polímero pode assumir vários aspectos, tais como:

. uma solução de polímero em um solvente orgânico (solvente puro, ou uma mistura, ou uma fase orgânica contendo água);

. uma dispersão de partículas sólidas de polímero em um solvente orgânico (solvente puro, ou uma mistura, ou uma fase orgânica contendo água);

. um meio bifásico orgânico/aquoso do qual a matriz deve ser uma fase aquosa (possíveis dispersantes);

uma solução de polímero em uma fase orgânica dispersa em uma fase aquosa;

uma suspensão de partículas de polímero em uma fase orgânica dispersa em uma fase aquosa;

. um meio bifásico orgânico/aquoso do qual a matriz deve ser uma fase orgânica (possíveis dispersantes);

uma solução de polímero em uma fase orgânica contendo gotículas de água dispersas;

uma suspensão de partículas de polímero em uma fase orgânica contendo gotículas de água dispersas;

Quando a fonte de polímero a ser recuperado pelo método de acordo com a presente invenção é uma solução diluída do dito polímero em

um solvente (isto é, uma solução contendo não mais que 20 %, preferivelmente não mais que 10 % em peso de polímero), esta pode ser submetida como ela é ao método de acordo com a invenção. Conseqüentemente, de acordo com uma primeira variante vantajosa, o meio líquido do método é um meio substancialmente monofásico consistindo em uma solução de polímero no solvente.

Por outro lado, quando a fonte de polímero é um objeto sólido contendo o dito polímero, obviamente é vantajoso do ponto de vista econômico usar a menor quantidade possível de solvente para colocá-lo em solução, e poder recuperá-lo subseqüentemente por precipitação. Neste caso, conforme mencionado anteriormente, em geral é vantajoso não usar esta solução (que é muito viscosa) diretamente, mas usar uma dispersão (emulsão) desta solução de resina concentrada em uma fase não solvente (fase aquosa, por exemplo, o objetivo sendo levar a viscosidade do sistema para a da água (não solvente) nesta temperatura). Conseqüentemente, de acordo com uma primeira variante vantajosa, o meio líquido do método é um meio bifásico consistindo em uma solução de polímero (possivelmente contendo partículas de polímeros) dispersa em uma fase não solvente.

A concentração, no meio líquido do polímero a ser recuperado, pode variar bastante. Em geral, a quantidade de polímero representa mais que 5 % em peso com base no peso total do meio líquido, preferivelmente mais de 10 % em peso e mais particularmente mais de 15 % em peso. Esta quantidade de polímero dissolvido em geral não excede 60 % em peso do peso total da solução, preferivelmente não mais que 40 % em peso e mais particularmente não mais que 35 % em peso. Uma concentração de polímero muito baixa leva a um consumo muito alto de energia para a remoção de solvente. Uma concentração muito alta de polímero prejudica a fluidez da solução e seu manuseio.

A temperatura na qual o polímero é dissolvido ou disperso no

meio líquido pode também variar bastante. Ela é em geral acima de 0 °C, preferivelmente acima de 20 °C ou mais particularmente pelo menos igual a 30 °C. Em geral, ela não excede o ponto de ebulição normal do solvente. Preferivelmente, ela é abaixo de 130 °C, ou mesmo 110 °C, mais particularmente abaixo de 80 °C.

A fim de facilitar a preparação e/ou estabilização das emulsões ou meio bifásico previamente mencionado, agentes dispersantes conhecidos podem ser incorporados na fase dispersa em quantidades convencionais. Como agentes dispersantes, pode-se mencionar álcoois polivinílicos e seus sais de sódio, éteres de celulose, polietileno glicol, etc. Em geral, quando esses agentes dispersantes são usados, eles são adicionados a uma taxa de 0,01 a 2 % em peso, preferivelmente a uma taxa de 0,05 a 0,5 % em peso.

Essas emulsões podem ser formadas por qualquer método convencional conhecido pelos versados na técnica. Assim, é possível, por exemplo, adicionar um volume adequado da fase a ser dispersa (por exemplo, água ou fase orgânica, respectivamente) com agitação vigorosa e rápida, a um dado volume da fase dispersante (fase orgânica ou água, respectivamente).

Testes de rotina permitem que versados na técnica determinem os respectivos volumes da fase a ser dispersa e da fase dispersante a fim de obter uma emulsão estável. Assim, por exemplo, no caso em que o polímero é uma resina ABS ou um polímero de estireno e o solvente é DEK, bons resultados têm sido obtidos a uma temperatura entre 60 e 75 °C, a uma pressão entre a pressão atmosférica e 3 bar com emulsões contendo 500 g de polímero para 1.000 g de EDK ao qual foram adicionados 1.500 a 2.000 g de água.

No método de acordo com a invenção, o meio líquido contendo o polímero é injetado em um reator contendo uma mistura líquida substancialmente monofásica de não solvente e solvente para o polímero. O solvente presente na dita mistura substancialmente monofásica (também

denominada simplesmente "a mistura" na presente descrição) atende as definições e limitações supra-citadas com relação ao meio líquido contendo o polímero a ser recuperado. Mais usualmente, o solvente do meio líquido e o solvente da mistura são compostos de naturezas similares, com parâmetros de solubilidade que são próximos, ou até mesmo idênticos. Preferivelmente, o solvente do meio líquido e a mistura é o mesmo composto.

De acordo com a invenção, o solvente e o não solvente são pelo menos parcialmente miscíveis, uma vez que eles podem formar um meio monofásico quando uma fração principal do não solvente e uma fração secundária do solvente são misturadas.

As respectivas quantidades de solvente e não solvente a ser usadas a fim de se obter uma mistura líquida substancialmente monofásica podem ser facilmente determinadas por testes de rotina. É possível, por exemplo, proceder adicionando progressivamente solvente a uma fase líquida consistindo em não solvente até a saturação antes de qualquer decantação. Assim, por exemplo, no caso em que o não solvente é água e o solvente é MEK ou DEK, bons resultados têm sido obtidos pela saturação da fase aquosa respectivamente como 15 a 20 % ou 3 a 5 % em peso de solvente a uma temperatura entre 60 e 90 °C a uma pressão entre 0,5 e 1 bar. A vantagem de trabalhar com não solventes saturados com solvente baseia-se no retardamento considerável de precipitação e melhoria da drenagem de solvente para o meio líquido no reator. Por outro lado, deve-se tomar cuidado para adaptar as condições (em particular, temperatura e pressão, de acordo com o diagrama de fases solvente/não solvente) de maneira a não ocasionar a aparência de uma fase solvente, que faria com que as partículas de polímero se aglomerassem à medida que elas se formam.

A preparação da mistura líquida substancialmente monofásica pode ser facilitada pela incorporação de agentes dispersantes supramencionados no não solvente. A presença desses dispersantes é também

vantajosa já que torna possível regular a morfologia e tamanho das partículas de polímero recuperadas seguindo o método de acordo com a invenção.

Injeção do meio líquido contendo o polímero a ser recuperado na mistura líquida substancialmente monofásica pode ser realizada de qualquer maneira conhecida pelos versados na tecnologia. Preferivelmente, esta injeção é realizada introduzindo-se o meio líquido na mistura líquida na forma de um jato contínuo ou uma aspersão do primeiro no segundo. Esta última dá bons resultados, uma vez que favorece a obtenção de gotículas de pequeno tamanho das quais a drenagem de solvente para a mistura líquida é facilitada.

Bocais de aspersão que podem ser usados para esses propósitos são preferivelmente do tipo "cone total", preferivelmente funcionando a baixa pressão (tipicamente abaixo de 7 bar) e dando gotículas de tamanho médio a pequeno (tipicamente, entre 500 e 1.700 μm). Sistemas FULLJET® comercializados pela empresa Spaying Systems Co. dão bons resultados. Esses criam uma turbulência controlada na sua saída, o que parece ser favorável. Mais preferivelmente, sistemas modulares (dos quais a cabeça e a parte de desvio podem ser desmontadas e trocadas) são usados. Essas partes são preferivelmente partes de metal, e mais preferivelmente feitas de aço inoxidável.

Tão logo o meio líquido contendo o polímero é injetado no meio líquido constituindo o "banho" de precipitação, o polímero começa precipitar e as gotículas supramencionadas são progressivamente purificadas do solvente de maneira a constituir partículas, ou partículas de polímero, suspensas em um líquido. Conforme mencionado anteriormente, é importante evitar aglomeração das partículas durante a formação por meio de agitação adequada do banho. Um agitador mecânico pode ser usado com esta finalidade (do tipo impulsor, por exemplo) que gira a velocidades da ordem de centenas de rpm (revoluções por minuto), por exemplo, entre 500 e 800

rpm. O receptáculo contendo o meio líquido é também vantajosamente provido com contra-pás.

No método de acordo com a invenção, quer este seja contínuo quer descontínuo, deve-se tomar cuidado geral para remover uma fração substancial do solvente antes de recuperar a suspensão de partículas de polímero. Conseqüentemente, o que é recuperado após precipitação progressiva do polímero é uma suspensão de partículas de polímero em um líquido rico em não solvente, ou seja, contendo tipicamente menos de 20 % em peso de solvente (caso de MEK), ou mesmo menos de 6 % em peso de solvente (caso de DEK).

Esta remoção de solvente pode ser realizada por qualquer meio adequado. É preferível remover o solvente por evaporação a qualquer pressão adequada, que é certamente só possível se for escolhido um solvente que evapora antes do não solvente e/ou que forma um azeótropo com ele rico em solvente. De acordo com uma variante vantajosa do método de acordo com a invenção, o solvente e o não solvente formam um azeótropo rico em solvente e a mistura líquida é sujeita a destilação sob condições virtualmente azeotrópicas pela injeção de vapor de não solvente. Este procedimento é de fato vantajoso do ponto de vista de energia quando é envolvido um azeótropo do qual o ponto de ebulição é abaixo de seus componentes. Então é preferível trabalhar (para uma dada pressão) a uma temperatura ligeiramente superior à do azeótropo a fim de impedir a formação de uma fase orgânica na mistura inicialmente monofásica, que promoveria aglomeração das partículas de polímero.

Uma pressão abaixo da pressão atmosférica é preferivelmente usada para acelerar a evaporação. Em geral, esta pressão fica entre 0,1 e 1 bar, preferivelmente entre 0,5 e 1 bar. Por exemplo, uma pressão de 600 mbar e uma temperatura de 60 °C (75 °C) ou uma pressão de 1 bar e uma temperatura de 80 °C (90 °C) dá bons resultados com os pares MEK/água e DEK/água.

No caso em que o método de acordo com a invenção é um método em batelada, a destilação "azeotrópica" preferivelmente tem continuidade até o final antes de a suspensão de partículas de polímero ser recuperada. Entende-se com isto que substancialmente todo o solvente é
5 removido do líquido contido no reator.

Entretanto, conforme declarado anteriormente, uma vantagem do método de acordo com a invenção é que ele pode ser adaptado para operar continuamente mas então, certamente, a composição do líquido no reator é preferivelmente constante (pelo menos quando a operação se atinge uma
10 operação em um estado estacionário) e portanto tal eliminação substancial não é mais possível. Conseqüentemente, de acordo com uma outra variante preferida, o método de acordo com a invenção é um método contínuo no qual injeção do meio líquido e vapor de não solvente, bem como a recuperação da
15 suspensão de partículas de polímero, ocorre continuamente a vazões e em condições que são adaptadas de maneira a manter o reator em um estado estacionário, nas condições de destilação (quase) azeotrópicas escolhidas (temperatura, pressão, composição). Neste método, o solvente usado para
20 dissolver o polímero em geral contém uma certa quantidade (menor em peso) de não solvente e, ao contrário, o não solvente usado para precipitar o polímero contém uma fração (menor em peso) de solvente. Isto está ligado ao fato de que, vantajosamente, os vários fluxos emitidos são reutilizados tal como eles são (sem tratamento anterior) no método.

Após remoção substancial do solvente, partículas de polímero bem formadas são então recuperadas, que são suspensas no meio rico no não
25 solvente remanescente ou que constitui o meio líquido contido no reator. Essas partículas podem então ser separadas do não solvente por qualquer meio convencional para separação de um sólido de um líquido, tal como decantação, centrifugação (drenagem), filtração, remoção com vapor, etc. É também possível combinar tais tratamentos. É possível, por exemplo,

combinar filtração/centrifugação e secagem/remoção com a ajuda de um aparelho adequado tal como uma coluna de remoção, por exemplo. Pelo fato de que as partículas de polímero obtidas pelo método de acordo com a invenção foram drenadas e seu teor de solvente residual é baixo, o tamanho de uma coluna como essa pode ser reduzido, comparado com o que seria necessário em uma instalação que opera com o método de acordo com o pedido WO 03/054064 supramencionado.

Uma vantagem importante do método de recuperação de acordo com a invenção é que ele pode operar em um circuito fechado (tanto continuamente quanto em batelada, mas com virtualmente total recirculação do solvente, sem geração de resíduos). Certamente, o líquido remanescente depois que as partículas de polímero tiverem sido separadas, que consiste basicamente de não solvente, pode opcionalmente ser reciclado por meio de um tratamento adequado. Este tratamento pode consistir em uma ou mais destilações, floculações, decantações, lavagens, etc. e de combinações desses tratamentos.

De acordo com uma variante particularmente vantajosa, pelo menos parte do líquido tratado desta maneira pode servir para lavar o reator e impedir sua incrustação. Certamente, em geral, o reator (ou a câmara normalmente fechada, em geral com temperatura e pressão regulada, provida com um agitador e possivelmente provida com uma abertura ou aberturas que podem ser fechadas e/ou tubos para introdução de reagentes e aditivos, etc. e para extrair os produtos (polímero, líquido, vapor)) tem uma parede interna da qual uma parte inferior fica em contato com a mistura líquida e uma parte superior fica em contato com a fase gasosa na qual o meio líquido é injetado. Preferivelmente, uma fração do líquido proveniente da suspensão depois da separação das partículas de polímero é usada para lavar continuamente pelo menos uma fração da parte superior da parede interna do reator.

Similarmente, quando o(s) solvente(s) foi(am) eliminado(s) da

suspensão por destilação azeotrópica com água, os vapores resultantes desta destilação podem ser condensados e constituir uma fase líquida que pode ser tratada da maneira supra-citada e reciclada de maneira a ser usada no método, por exemplo, para dissolver o polímero.

5 A presente invenção está ilustrada de uma maneira não limitante pelas figuras 1 a 3. A figura 1 é um diagrama de processo de uma variante da invenção; a figura 2 é um exemplo de um método contínuo de acordo com esta variante da invenção e a figura 3 ilustra em parte uma variante particularmente preferida desta. Nessas figuras, números idênticos
10 denotam elementos idênticos ou similares.

Na figura 1, pode-se ver um reator agitado (2) contendo um meio basicamente monofásico consistindo em água saturada com DEK e contendo um agente de suspensão (Poval 420). Neste reator, que está em um estado estacionário e do qual a temperatura é regulada em 75 °C e a pressão
15 em 600 mbar, uma solução ou emulsão ABS (1) é injetada, bem como vapor (3) a fim de remover DEK (ou uma fração substancial do mesmo) por destilação em condições quase azeotrópicas. Os vapores emitidos (4) são coletados e condensados a fim de ser reutilizados.

Na figura 2, é possível ver como realizar este método contínuo
20 por meio de tratamentos e fluxos de reagentes adequados. Na realidade, basta diminuir continuamente o fluxo de uma suspensão (5) de partículas de polímero presentes na base do reservatório (2); tratar este fluxo (5) em uma coluna de remoção (6) na qual vapor (3) é injetado contra-corrente; recuperar parte das partículas de polímero removidas (7) ou seja, aquelas purificadas do
25 solvente, mas carregadas com água, e, por outro lado, um fluxo de vapor (3') carregado com solvente que é injetado no reator (3') como uma fonte de vapor; drenar as partículas de polímero carregadas com água (8) de maneira a obter por um lado um fluxo de partículas úmidas (9) que serão secas (que provavelmente geram um fluxo de vapor que não está mostrado, que pode ser

usado no processo) e, por outro lado, um vapor de água (3") também reciclado para o reator, e que pode, conforme ilustrado na figura 3, agir como um agente de lavagem/anti-incrustação para o reservatório.

Os exemplos seguintes são também para ilustrar a invenção sem restringir seu escopo. Eles usam um reator descrito na figura 1, do tipo intermitente. As resinas usadas são Novodur® 2PH-AT da Bayer (ABS) e Styron® 485 da Dow (HIPS).

Exemplos 1 a 3

Esses exemplos ilustram a obtenção de contas de ABS a partir de uma solução 20 % de ABS em MEK puro, ou uma solução 25 % pura em DEK puro. A fim de fazer isto, a solução foi introduzida jateando (atomização) em uma mistura monofásica que ocupa a base de um reator cilíndrico equipado com contra-pás e provido com um agitador propulsor que gira a 650 rpm, cuja mistura foi obtida introduzindo 300 g de MEK ou 200 g de DEK em 2.000 g de água contendo um agente dispersante, um álcool polivinílico (PVA) Poval® 420 a uma taxa de 0,3 a 0,4 % em peso com base no peso de resina a ser recebido.

A mistura monofásica com uma matriz aquosa na qual a solução foi atomizada foi saturada com solvente (MEK ou DEK). A composição nesta mistura monofásica foi determinada pelas condições de temperatura e pressão desejadas. A pressão foi regulada por uma bomba de vácuo e o meio foi aquecido pela adição de vapor pela base do reator. Quando o azeótropo solvente/água começou destilar, o fluxo de vapor foi regulado de maneira a obter a temperatura desejada na pressão desejada. Finalmente, quando o sistema ficou no estado estacionário, a solução de polímero foi injetada. A regulagem do fluxo de vapor teve continuidade de forma que a temperatura e pressão permanecessem constantes no interior do reator durante o período no qual o solvente foi removido.

A atomização foi realizada com a ajuda de um bocal FullJet®

1/8 GG-SS1 de uma solução na temperatura e pressão do reator de dissolução. As condições operacionais dos exemplos 1 a 3 estão dadas na tabela 1 a seguir.

Tabela 1

Ex.	Condições para preparar a solução				Condições no reator				Comentários
	Solvente (g)	ABS (g)	P (bar)	T (°C)	# Água (g) * MEK (g) ** DEK (g)	PVA (g)	P (mbar)	T (°C)	
1	1500 (MEK)	300	3	30	# 2000 * 300	1.2	600	60	Contas obtidas com <600 µm de diâmetro
2	1500 (MEK)	300	3	30	# 2000 * 300	1.2	1000	80	Contas obtidas com <600 µm de diâmetro
3	1000 (DEK)	250	3	60	# 2000 ** 200	0.8	600	75	Grão obtido (<1 mm)

5 P = pressão
T = temperatura.

Esses exemplos mostram que o método de acordo com a invenção possibilita obter contas de resina ABS com morfologias muito específicas (contas com $d < 600 \mu\text{m}$) pela atomização de soluções concentradas de ABS em MEK ou DEK, em uma mistura monofásica com uma matriz aquosa saturada com MEK (exemplos 1 e 2) ou com DEK (exemplo 3).

Exemplos 4 a 7

Esses exemplos mostram como é possível, de acordo com o método da invenção, recuperar partículas de polímero de soluções altamente concentradas e, portanto, altamente viscosas. Neste caso, a remoção de solvente é obtida pela aspensão, não mais de uma única solução, mas uma dispersão (emulsão) de uma solução de polímero concentrada em uma fase aquosa (não solvente), o objetivo sendo levar a viscosidade do sistema para a da água (não solvente) na temperatura na qual o procedimento é realizado. A dispersão é "atomizada" na água contendo um agente dispersante adequado, neste caso um álcool polivinílico (PVA): Poval® 420.

A fase aquosa na qual a solução foi atomizada no reator

também foi saturada com solvente. A composição desta mistura monofásica foi determinada pelas condições de temperatura e pressão desejadas. Ela foi obtida introduzindo 2.000 g de água e 200 g de DEK no reator de precipitação. A pressão foi regulada por uma bomba de vácuo e o meio foi aquecido pela adição de vapor pela base do reator. Quando o azeótropo DEK/água começou destilar, o fluxo de vapor foi regulado de maneira a obter a temperatura desejada na pressão desejada. Finalmente, quando o sistema ficou em um estado estacionário, a solução de polímero foi injetada. O fluxo de vapor foi regulado para que a temperatura e pressão permanecessem constante no interior do reator durante a operação para remoção de solvente. A atomização foi realizada com a ajuda de um bocal FullJet 1/8 GG-SS1 de uma solução na temperatura e pressão do reator de dissolução. As condições operacionais estão dadas na tabela 2 a seguir.

Tabela 2

Exemplo	Composição da dispersão			Condições de temperatura e pressão		Composição da mistura monofásica no reator		Condições de temperatura e pressão no reator		Comentários
	DEK (g)	Água (g)	Polymer (g)	P (bar)	T (°C)	# Água (g) * DEK (g)	PVA (g)	P (mbar)	T (°C)	
4	1000	1500	500 (ABS)	3	60	#2000 * 200	0.8	600	75	Emulsão atomizada, partículas obtidas (<2 mm)
5	2000	3000	1000 (HIPS)	3	60	#2000 * 200	0.8	600	75	Emulsão atomizada, partículas obtidas (<1 mm)
6	2000	3000	1000 (HIPS)	3	75	#2000 * 200	0.8	1000	90	Emulsão atomizada, partículas obtidas (<1 mm)
7	1000	2000	500 (HIPS)	3	60	#2000 * 200	0.8	600	75	Emulsão atomizada, partículas obtidas (<1 mm)

O exemplo 4 mostra que, se uma emulsão for preparada, com agitação vigorosa, a partir de uma solução ABS na qual 1.500 g de água foram adicionados, é possível jatear a combinação e recuperar o polímero na forma de partículas no reator de precipitação. Os exemplos 5, 6 e 7 mostram que é possível um desempenho similar com HIPS e em várias condições de temperatura e pressão.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para recuperar um polímero de um meio líquido (1) contendo substancialmente o polímero e um solvente para este, caracterizado pelo fato de que:
- 5 (a) este meio líquido é injetado em um reator (2) contendo uma mistura líquida substancialmente monofásica agitada compreendendo uma fração principal em peso de um não solvente e uma fração secundária em peso de um solvente, a mistura tendo uma composição e temperatura tais que o polímero precipite dela progressivamente;
- 10 (b) o polímero é recuperado na forma de partículas em suspensão (5) em um líquido rico em não solvente;
- (c) as partículas de polímero (9) são separadas do líquido.
2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero é escolhido de polímeros derivados de cloreto de vinila, polímeros derivados de fluoretos e cloretos de vinilideno, homopolímeros e copolímeros de estireno, resinas ABS, policarbonatos, homopolímeros de etileno ou propileno, copolímeros de etileno e acetato de vinila ou butila, e misturas desses polímeros.
- 15
3. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o solvente é metil etil cetona ou dietil cetona.
- 20
4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o não solvente é água.
5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o meio líquido contendo o polímero é um meio substancialmente monofásico consistindo em uma solução de polímero em um solvente.
- 25
6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o meio líquido contendo o polímero é um

meio bifásico consistindo em uma solução de polímero dispersa em uma fase não solvente.

7. Método de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado pelo fato de que o meio líquido contém um agente dispersante.

5 8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a mistura líquida contém um agente dispersante.

10 9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o meio líquido (1) é injetado na mistura líquida na forma de um jato contínuo ou de uma aspersão do primeiro no segundo.

15 10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o solvente e o não solvente formam um azeótropo rico em solvente e em que a mistura líquida é sujeita à destilação em condições quase azeotrópicas pela injeção de vapor de não solvente (3, 3').

20 11. Método de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado pelo fato de que é um processo "em batelada" no qual a destilação azeotrópica do solvente tem continuidade até o final antes da recuperação da suspensão (5) de partículas de polímero.

25 12. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que é um método contínuo no qual a injeção do meio líquido (1) e do vapor de não solvente (3, 3'), bem como a recuperação da suspensão de partículas de polímero (5) ocorrem continuamente, com vazões e condições adaptadas para manter o reator em um estado estacionário, sob condições de destilação (quase) azeotrópicas escolhidas (temperatura, pressão, composição).

13. Método de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado pelo fato de que o reator tem uma parede interna da qual uma

parte inferior fica em contato com a mistura líquida e uma parte superior fica em contato com uma fase gasosa na qual o meio líquido é injetado, e em que uma fração do líquido derivado da suspensão (3") depois da separação das partículas de polímero é usada para lavar continuamente pelo menos uma

5 fração da parte superior da parede interna do reator.

FIG.1

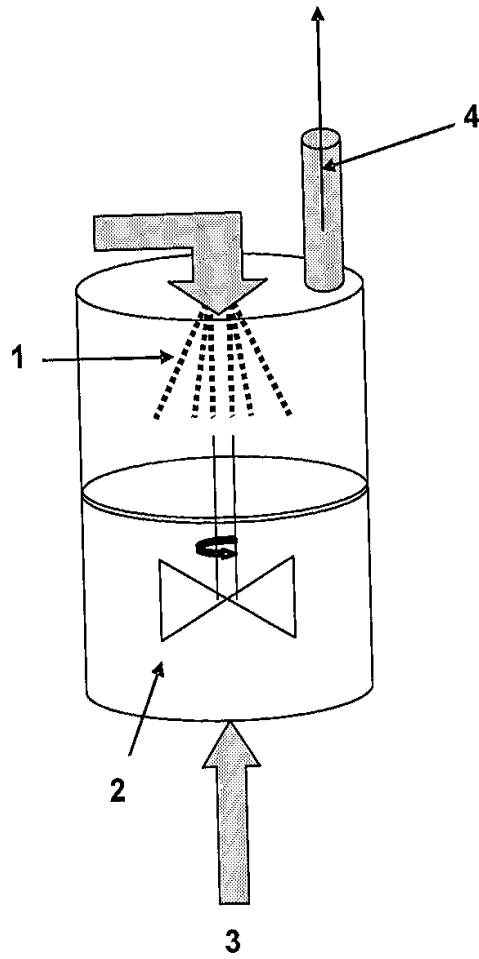


FIG.2

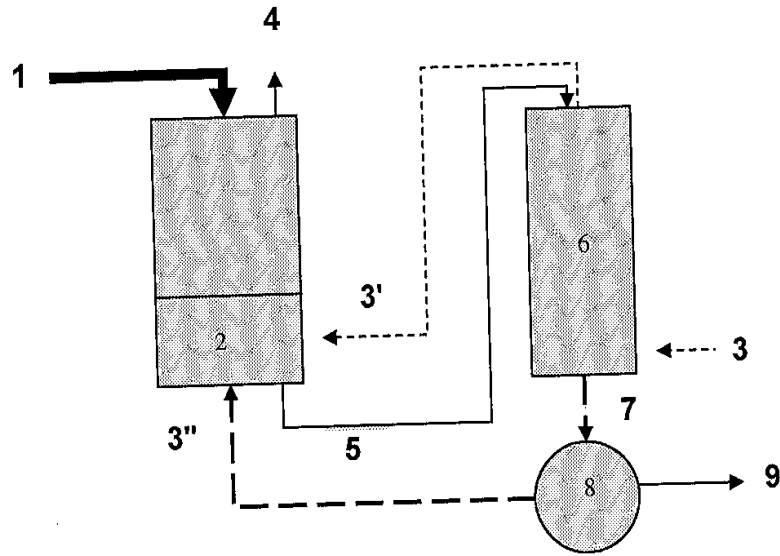
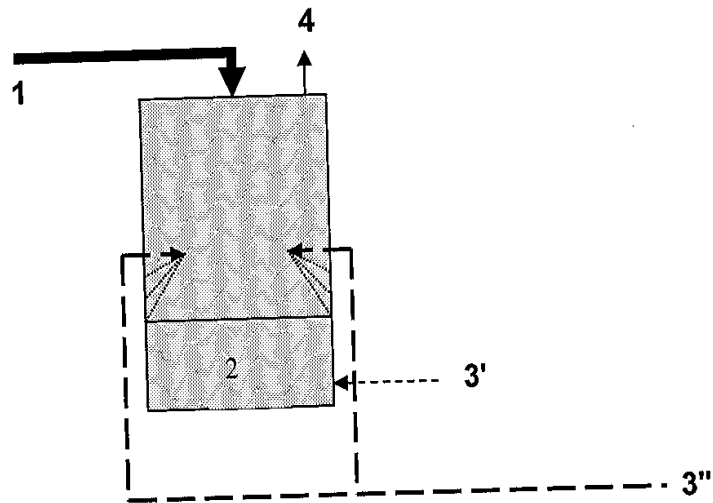


FIG.3



RESUMO

“MÉTODO PARA RECUPERAR UM POLÍMERO DE UM MEIO LÍQUIDO”

É descrito um método para recuperar um polímero de um meio líquido (1) contendo substancialmente o polímero e um solvente para este, em que: (a) este meio líquido (1) é injetado em um reator (2) contendo uma mistura líquida substancialmente monofásica agitado compreendendo uma fração principal em peso de um não solvente e uma fração secundária em peso de um solvente, a mistura tendo uma composição e temperatura tais que o polímero precipite dela progressivamente; (b) o polímero é recuperado na forma de partículas em suspensão (5) em um líquido rico em não solvente; (c) as partículas de polímero (9) são separadas do líquido.