



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

(21) **PI 0713455-0 A2**

(22) Data de Depósito: 19/06/2007
(43) Data da Publicação: 07/02/2012
(RPI 2144)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 6/14
C08J 3/03

(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR UMA DISPERSÃO POLIMÉRICA AQUOSA, DISPERSÃO POLIMÉRICA AQUOSA, E, USO DE UMA DISPERSÃO POLIMÉRICA AQUOSA

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAR UMA DISPERSÃO POLIMÉRICA AQUOSA, DISPERSÃO POLIMÉRICA AQUOSA, E, USO DE UMA DISPERSÃO POLIMÉRICA AQUOSA. Um processo para preparar uma dispersão polimérica aquosa usando água de lavagem.

(30) Prioridade Unionista: 26/06/2006 EP 06116062.8

(73) Titular(es): Basf SE

(72) Inventor(es): Ilshat Gubaydullin, Lambertus Manders, Wolfgang Gaschler

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007056042 de 19/06/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/000649de 03/01/2008

“PROCESSO PARA PREPARAR UMA DISPERSÃO POLIMÉRICA AQUOSA, DISPERSÃO POLIMÉRICA AQUOSA, E, USO DE UMA DISPERSÃO POLIMÉRICA AQUOSA”

Descrição

5 A presente invenção fornece um processo para preparar uma dispersão polimérica aquosa tendo um teor de sólidos de polímero de X% em peso pela polimerização em emulsão aquosa iniciada por radical livre em um recipiente de polimerização, o qual compreende preparar uma dispersão polimérica aquosa com um teor de sólidos de polímero de X + Y% em peso
10 pela polimerização em emulsão aquosa iniciada por radical livre no recipiente de polimerização, transferindo essa dispersão polimérica aquosa para um receptor, lavando o recipiente de polimerização com água e usando a água da lavagem resultante para diluir a dispersão polimérica aquosa no receptor para um teor de sólidos de X% em peso.

15 Dispersões poliméricas aquosas são comumente conhecidas. Elas são sistemas de fluido os quais compreendem, como uma fase dispersa em um meio de dispersão aquosa, nós de polímeros que consistem de cadeias de polímero emaranhado, conhecidas como matriz de polímero ou contas de polímero, na distribuição dispersa. O diâmetro médio das contas de polímero
20 está freqüentemente na faixa de 10 a 1000 nm, em particular na faixa de 50 a 600 nm. Dispersões poliméricas aquosas são usadas como aglutinantes em uma multitude de aplicações industriais, por exemplo, em tintas ou emplastros, em couro, revestimentos de película de plástico ou papel, e como componentes em adesivos.

25 Dispersões poliméricas aquosas são obteníveis em particular pela polimerização em emulsão aquosa iniciada por radical livre de monômeros etilenicamente insaturados. Esse método tem sido descrito muitas vezes e é, portanto, suficientemente bem conhecido para a pessoa versada na técnica. [cf., por exemplo, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,

Vol. 8, páginas 659 a 677, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D.C. Blackley, Emulsion Polymerisation, páginas 155 a 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, Polymer Latices, 2^a Edição, Vol. 1, páginas 33 a 415, Chapman & Hall, 1997; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, páginas 49 a 244, Ernest Benn, Ltd., London, 1972; D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 1990, 24, páginas 135 a 142, Verlag Chemie, Weinheim; J. Piirma, Emulsion Polymerisation, páginas 1 a 287, Academic Press, 1982; F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, páginas 1 a 160, Springer-Verlag, Berlin, 1969 e a patente DE-A 40 03 422]. A polimerização em emulsão aquosa iniciada por radical livre é efetuada tipicamente em tal uma forma que pelo menos um monômero etilenicamente insaturado, freqüentemente com o uso adicional de assistentes dispersantes, é distribuído em uma maneira dispersa em meio aquoso e polimerizado por meio de pelo menos um iniciador de polimerização via radical livre. As dispersões poliméricas são geralmente preparadas com o teor de sólidos de polímero com os quais as dispersões poliméricas aquosas prontas para uso são fornecidas ao consumidor ou processadas posteriormente em casa.

A polimerização em emulsão aquosa iniciada por radical livre é realizada, especialmente em escala industrial, geralmente semicontinuamente em recipientes de polimerização, conhecidos como reatores de polimerização, os quais têm equipamento complicado ambos em termos de aparelho e em medição e tecnologia de controle, e são desse modo caros, o que é porque curtos tempos de ciclagem e altos rendimentos de espaço-tempo são desejados para esses reatores. Isso é obtido em particular pela produção de campanhas, isto é, dispersões poliméricas aquosas da mesma composição são preparadas sucessivamente por um método de preparação idêntico e, para posterior processamento, especialmente para pós-polimerização e para a remoção de constituintes orgânicos voláteis,

transferidos para um recipiente de reação com equipamento tecnicamente mais simples, por exemplo, um reator de purga assim chamado, recipiente de acabamento ou recipiente de extração. De modo a obter tempos de ciclagem mínimos no reator de polimerização, o reator de polimerização não é
5 geralmente limpo entre as porções individuais de uma campanha, isto é, após o reator de polimerização estar completamente vazio da porção precedente e a carga inicial de porções ou quantidades totais de cargas de alimentação individuais da próxima porção. Se de todo jeito, o reator de polimerização é limpo entre as campanhas individuais, isto é, quando o produto é mudado para
10 uma dispersão polimérica aquosa diferente a qual, por exemplo, tem uma composição de polímero diferente e é, portanto, preparada por um método de preparação diferente. Nesse caso, a limpeza é geralmente efetuada lavando o reator de polimerização com água, freqüentemente por meio de bocais de pulverização de água instalados permanentemente ou inseridos
15 temporariamente. A água de limpeza obtida nesse caso compreende pequenas quantidades de polímeros finos e é familiar àqueles versados na técnica como “água branca” assim chamada. A água branca obtida na limpeza e lavagem das partes da planta, especialmente reatores de polimerização, isto é, dispersões poliméricas aquosas muito diluídas, são geralmente precipitadas e
20 incineradas, adicionadas a água residual com necessidade de tratamento para biodegradação, ou, em casos individuais, concentrada por meio de ultrafiltração em uma maneira mais cara. [sobre esse assunto, ver, por exemplo, EP-A 512736, EP-A 527386, WO 95/05344, US-B 6248809 e J. Zahka and L. Mir, Chem. Eng. Progr. 73 (1977), páginas 53 a 55]. Perdas de
25 produto ou custos aumentado de trabalho são a conseqüência. Além disso, as dispersões poliméricas aquosas em campanhas freqüentemente têm polímero coagulado indesejado. Esse polímero coagulado com um tamanho de partícula de uns poucos micrômetros a um poucos centímetros pode diminuir a transparência das películas obtidas das dispersões poliméricas aquosas

("pontos"), reduz o poder de aglutinação dos polímeros na tinta, emplastro, revestimento ou formulações de adesivo, ou levam a depósitos inoportunos nas plantas de produção e máquinas de processamento.

5 Era, portanto, um objeto da presente invenção fornecer um processo para preparar uma dispersão polimérica aquosa a qual assegure curtos tempos de ciclagem, reduza perdas do produto e/ou custos de trabalho, e/ou forneça uma dispersão polimérica aquosa com teor de coagulado reduzido.

Conseqüentemente, nós revelamos o processo descrito abaixo.

10 Para a preparação das dispersões poliméricas aquosas, monômeros etilenicamente insaturados úteis são em particular compostos etilenicamente insaturados facilmente polimerizáveis via radical livre, por exemplo, etileno, monômeros vinilaromáticos tais como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno ou viniltoluenos, haletos de vinila tais como
15 cloreto de vinila ou cloreto de vinilideno, tais como acetato de vinila, propionato de vinila, n-butirato de vinila, laurato de vinila e estearato de vinila, ésteres de ácidos mono- e dicarboxílicos α,β -monoetilenicamente insaturados tendo preferivelmente de 3 a 6 átomos de carbono, especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico e ácido
20 itacônico, com alcanóis tendo geralmente de 1 a 12, preferivelmente de 1 a 8 e em particular de 1 a 4 átomos de carbono, particularmente ésteres de metila, etila, n-butila, isobutila, pentila, hexila, heptila, octila, nonila, decila e 2-etilhexila de ácido acrílico e ácido metacrílico, os ésteres de dimetila ou di-n-butila de ácido fumárico e ácido maleico, nitrilas de ácido carboxílicos α,β -
25 monoetilenicamente insaturados, tais como acrilonitrila, metacrilonitrila, fumaronitrila, maleonitrila, e dienos conjugados C4-8 tais como 1,3-butadieno e isopreno. Os monômeros mencionados são geralmente os principais monômeros os quais, baseados na quantidade total de monômeros, contando uma proporção de mais que 50%, preferivelmente mais que 80% em peso. Em

geral, esses monômeros têm somente solubilidade moderada a baixa em água sob condições padrão [20C, 1 atm = (1.013 bar absoluto)].

Monômeros os quais têm solubilidade em água aumentada sob as condições acima mencionadas são aqueles os quais compreendem ou pelo menos um grupo ácido e/ou o seu ânion correspondente, ou pelo menos um grupo amino, amido, ureído ou N-heterocíclico e/ou os seus derivados de amônio protonados ou alquilados em nitrogênio. Exemplos de ácidos mono- e dicarboxílicos α,β -monoetilenicamente insaturados e suas amidas, por exemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacônico, acrilamida e metacrilamida, e também ácido vinilsulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido estirenosulfônico e os seus sais solúveis em água, e também N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etila, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etila, acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etila, metacrilato de 2-(N,N-dietilamino)etila, metacrilato de 2-(N-terc-butilamino)etila, metacrilato de N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida e 2-(1-imidazolin-2-onil)etila. Normalmente, os monômeros acima mencionados estão presentes somente como monômeros de modificação em quantidades de menos que 10% em peso, preferivelmente menos que 5% em peso, baseado na quantidade total de monômeros.

Monômeros os quais tipicamente aumentam a resistência interna das películas da matriz de polímero normalmente têm pelo menos um grupo epóxi, hidroxila, N-metilol ou carbonila, ou pelo menos duas ligações duplas etilenicamente insaturadas não conjugadas. Os seus exemplos são monômeros tendo dois radicais vinila, monômeros tendo dois radicais vinilideno, e monômeros tendo dois radicais alquenila. Particularmente vantajoso nesse contexto são os diésteres de álcoois diídricos com ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilenicamente insaturados, entre os quais

preferência é dada a ácido acrílico e ácido metacrílico. Exemplos de tais monômeros tendo duas ligações duplas etilenicamente insaturadas não conjugadas são diacrilatos e dimetacrilatos de alquilenos glicol, tais como as diacrilato de etileno glicol, diacrilato de 1,2-propileno glicol, diacrilato de 1,3-propileno glicol, diacrilato de 1,3-butileno glicol, diacrilato de 1,4-butileno glicol e dimetacrilato de etileno glicol, dimetacrilato de 1,2-propileno glicol, dimetacrilato de 1,3-propileno glicol, dimetacrilato de 1,3-butileno glicol, dimetacrilato de 1,4-butileno glicol, e também divinilbenzeno, metacrilato de vinila, acrilato de vinila, metacrilato de alila, acrilato de alila, maleato de dialila, fumarato de dialila, metilenobisacrilamida, acrilato de ciclopentadienila, cianurato de trialila ou isocianurato de trialila. De particular significância nesse contexto são os ésteres de C₁-C₈-hidroxialquila de ácido metacrílico e ácido acrílico, tais como metacrilato e acrilato de n-hidroxietila, n-hidroxipropila ou n-hidroxibutila, e também compostos tais como metacrilato e acrilato de diacetonaacrilamida e acetilacetoxietila. Frequentemente, os monômeros acima mencionados são usados em quantidades de até 10% em peso, mas preferivelmente em quantidades de menos que 5% em peso, baseado em cada caso na quantidade total de monômeros.

20 Dispersões poliméricas aquosas preferíveis particularmente eficientemente de acordo com a invenção são aquelas cujos polímeros compreendem, na forma copolimerizada,

- de 50 a 99,9% em peso de ésteres de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico com alcanóis tendo de 1 a 12 átomos de carbono ou estireno, ou

25 - de 50 a 99,9% em peso de estireno e butadieno, ou

- de 50 a 99,9% em peso de cloreto de vinila e/ou cloreto de vinilideno, ou

- de 40 a 99,9% em peso de acetato de vinila, propionato de vinila e/ou etileno.

Dispersões poliméricas aquosas especialmente vantajosas preparáveis de acordo com a invenção são aquelas cujos polímeros compreendem, na forma copolimerizada,

- 5 - de 0,1 a 5% em peso de pelo menos um ácido mono- e/ou dicarboxílicos α,β -monoetilenicamente insaturados tendo de 3 a 6 átomos de carbono e/ou sua amida e
 - de 50 a 99,9% em peso de pelo menos um éster de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico com alcanóis tendo de 1 a 12 átomos de carbono ou estireno, ou
- 10 - de 0,1 a 5% em peso de pelo menos um ácido mono- e/ou dicarboxílicos α,β -monoetilenicamente insaturados tendo de 3 a 6 átomos de carbono e/ou sua amida e
 - de 50 a 99,9% em peso de estireno e butadieno, ou
 - de 0,1 a 5% em peso de pelo menos um ácido mono- e/ou
- 15 dicarboxílicos α,β -monoetilenicamente insaturados tendo de 3 a 6 átomos de carbono e/ou sua amida e
 - de 50 a 99,9% em peso de cloreto de vinila e/ou cloreto de vinilideno, ou
 - de 0,1 a 5% em peso de pelo menos um ácido mono- e/ou
- 20 dicarboxílicos α,β -monoetilenicamente insaturados tendo de 3 a 6 átomos de carbono e/ou sua amida e
 - de 40 a 99,9% em peso de acetato de vinila, propionato de vinila e/ou etileno.

O processo de acordo com a invenção é geralmente realizado na presença de 0,1 a 5% em peso, preferivelmente de 0,1 a 4% em peso e em particular de 0,1 a 3% em peso, baseado em cada caso na quantidade total de monômeros, de um iniciador de polimerização via radical livre (iniciador via radical livre). Iniciadores via radical livre úteis são todos daqueles os quais são capazes de iniciar uma polimerização em emulsão aquosa via radical

livre. Eles podem, em princípio, ser ou peróxidos ou compostos azo. Certamente, sistema de iniciador redox são também úteis. Os peróxidos usados podem, em princípio, ser peróxidos inorgânicos tais como peróxido de hidrogênio ou peroxodissulfatos, tais como os sais de metal mono- ou di-

5 alcalino ou de amônio de ácido peroxodissulfúrico, por exemplo, sais de mono- e dissódio, mono- e dipotássio ou amônio, ou peróxidos orgânicos tais como hidroperóxidos de alquila, por exemplo, hidroperóxido de terc-butila, p-

10 mentila ou cumila, e também peróxidos de dialquila ou diarila, tais como peróxido de diterc-butila ou dicumila. Os compostos azo usados são essencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrila), 2,2'-azobis(2,4-

15 dimetilvaleronitrila) e 2,2'-azobis(amidinopropil) di-hidrocloreto (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). É, certamente, também possível usar os sistemas de iniciador redox assim chamados como iniciadores via radical livre. Agentes oxidantes úteis para sistemas de iniciador redox são

20 essencialmente os peróxidos acima mencionados. Os agentes redutores correspondentes usados podem ser compostos de enxofre com baixo estado de oxidação, tais como sulfetos de metal alcalino, por exemplo, sulfeto de potássio e/ou sulfeto de sódio, hidrogeno sulfetos de metal alcalino, por exemplo, hidrogeno sulfeto de potássio e/ou hidrogeno sulfeto de sódio,

25 metabissulfetos de metal alcalino, por exemplo, metabissulfeto de potássio e/ou metabissulfeto de sódio, formaldeído sulfoxilato, sais de metal alcalino, especialmente sais de potássio e/ou sódio de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrogeno sulfetos de metal alcalino, por exemplo, hidrogeno sulfeto de potássio e/ou hidrogeno sulfeto de sódio, sais de metal polivalente, tais como

30 sulfato de ferro (II), sulfato de amônio-ferro(II), fosfato de ferro (II), enedióis tais como ácido di-hidroximaleico, benzoína e/ou ácido ascórbico, e sacarídeos redutores tais como sorbose, glicose, frutose e/ou hidroxiacetona.

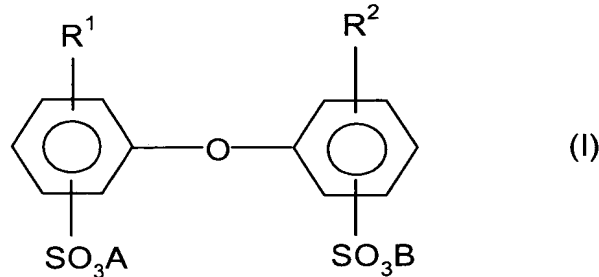
No processo de acordo com a invenção, assistentes dispersantes são tipicamente usados, os quais mantêm ambos as gotas de

monômero e partículas de polímero dispersas na fase aquosa e desse modo asseguram a estabilidade das dispersões poliméricas aquosas obtidas. Úteis tais assistentes dispersantes incluem ambos os emulsificantes e colóides de proteção usados tipicamente para realizar polimerizações em emulsão aquosa via radical livre.

Colóides de proteção adequados são, por exemplo, álcoois polivinílicos, derivados de celulose ou copolímeros compreendendo vinilpirrolidona. Uma descrição compreensiva de outros colóides de proteção adequados pode ser reveladas em Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe [Macromolecular substances], páginas 411 a 420, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961. É, certamente, também possível usar misturas de emulsificantes e/ou colóides de proteção. Os assistentes dispersantes usados são preferivelmente exclusivamente emulsificantes cujos pesos moleculares relativos, em contraste com os colóides de proteção, estão tipicamente abaixo de 1000. Eles podem ser de natureza aniônica, catiônica ou não iônica. Certamente, no caso de uso de mistura de substância ativas de interface, os componentes individuais têm de ser compatíveis um com outro, o qual pode ser checado com o auxílio de uns poucos experimentos preliminares no caso de dúvida. Em geral, emulsificantes aniônicos são compatíveis um com outro e com emulsificantes não iônicos. O mesmo também se aplica a emulsificantes catiônicos, enquanto emulsificantes aniônicos e catiônicos não são usualmente compatíveis um com outro. Emulsificantes úteis são, por exemplo, mono-, di- e trialquilfenóis (EO: 3 a 50, radical alquila: C₄ to C₁₂), álcoois graxos etoxilados (EO: 3 a 50; radical alquila: C₈ a C₃₆) e sais de metal alcalino e de amônio de sulfatos de alquila (radical alquila: C₈ a C₁₂), de monoésteres sulfúricos de alcanóis etoxilados (EO: 4 a 30, radical alquila: C₁₂ a C₁₈) e alquilfenóis etoxilados (EO: 3 a 50, radical alquila: C₄ a C₁₂), de ácidos alquil sulfônicos (radical alquila: C₁₂ a C₁₈) e de ácidos

alquilarilsulfônicos (radical alquila: C_9 a C_{18}). Outros emulsificantes adequados podem ser revelados em Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe, páginas 192 a 208, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961.

5 Substâncias ativas de interface úteis têm sido revelados também ser compostos da fórmula I geral



em que R^1 e R^2 são cada alquila C_4 - C_{24} e um dos radicais R^1 ou R^2 pode também ser hidrogênio, e A e B podem cada ser íons de metal alcalino e/ou íons de amônio. Na fórmula geral I, R^1 e R^2 são preferivelmente cada radicais alquila lineares ou ramificados tendo de 6 a 18 átomos de carbono, especialmente tendo 6, 12 e 16 átomos de carbono, ou átomos de hidrogênio, segundo os quais R^1 e R^2 não são ambos simultaneamente átomos de hidrogênio. A e B são preferivelmente íons de sódio, potássio ou amônio, preferência particular sendo dada a íons de sódio. Compostos I particularmente vantajosos são aqueles em que A e B são cada íons de sódio, R^1 é um radical alquila ramificado tendo 12 átomos de carbono e R^2 é um átomo de hidrogênio ou R^1 . Frequentemente, misturas industriais são usadas as quais têm um teor de 50 a 90% em peso do produto monoalquilado, por exemplo, Dowfax[®] 2A1 (marca de Dow Chemical Company). Os compostos I são comumente conhecidos, por exemplo, da US-A 4.269.749, e comercialmente disponível.

Certamente, os assistentes dispersantes acima mencionados são bem adequados geralmente para o desempenho do processo de acordo com a invenção. Entretanto, o processo de acordo com a invenção também

compreende a preparação de dispersões poliméricas aquosas de polímeros auto-emulsificantes em que monômeros os quais têm grupos iônicos produzem estabilização devido à repulsão de cargas do mesmo sinal.

5 Para o processo de acordo com a invenção, preferência é dada a usar assistentes dispersantes não iônicos e/ou aniônicos. Entretanto, é também possível usar assistentes dispersantes catiônicos.

10 Em geral, a quantidade de assistente dispersante usado é de 0,1 a 5% em peso, preferivelmente de 1 a 3% em peso, baseado em cada caso na quantidade total de monômeros etilenicamente insaturados a ser polimerizados por um mecanismo via radical livre. É freqüentemente favorável quando uma porção ou a quantidade total do assistente dispersante seja adicionada ao meio de reação fluido antes do início da polimerização via radical livre. Além disso, uma porção ou a quantidade total do assistente dispersante pode ser adicionada ao meio de reação aquoso vantajosamente também junto com pelo menos um monômero, especialmente na forma de uma emulsão de monômero aquosa durante a polimerização.

20 Compostos de transferência de cadeia via radical livre são tipicamente usados para reduzir ou controlar o peso molecular dos polímeros obteníveis por uma polimerização em emulsão aquosa via radical livre. Os compostos usados são essencialmente compostos de halogênio alifáticos e/ou aralifáticos, por exemplo, cloreto de n-butila, brometo de n-butila, iodeto de n-butila, cloreto de metileno, dicloreto de etileno, clorofórmio, bromofórmio, bromotricloro-metano, dibromodichlorometano, tetracloreto de carbono, tetrabrometo de carbono, cloreto de benzila, brometo de benzila, compostos 25 tio orgânicos tais como tióis alifáticos primários, secundários ou terciários, por exemplo, etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 3-pentanotiol, 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pentanotiol, 3-metil-2-pentanotiol, 4-metil-2-

pentanotiol, 2-metil-3-pentanotiol, 3-metil-3-pentanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-etil-2-butanotiol, n-heptanotiol e seus compostos isoméricos, n-octanotiol e seus compostos isoméricos, n-nonanotiol e seus compostos isoméricos, n-decanotiol e seus compostos isoméricos, n-undecanotiol e seus compostos isoméricos, n-dodecanotiol e seus compostos isoméricos, n-tridecanotiol e seus compostos isoméricos, tióis substituídos, por exemplo, 2-hidroxietanotiol, tióis aromáticos tais como benzenotiol, orto-, meta-, ou para-metilbenzenotiol, e também todos outros compostos de enxofre descritos em Polymer Handbook, 3^a edição, 1989, J. Brandrup and E.H. Immergut, John Wiley & Sons, seção II, páginas 133 a 141, mas também aldeídos alifáticos e/ou aromáticos tais como acetaldeído, propionaldeído e/ou benzaldeído, ácidos graxos insaturados tais como ácido oléico, dienos com ligações duplas não conjugadas, tais como divinilmetano ou vinil ciclo-hexano, ou hidrocarbonetos com átomos de hidrogênio facilmente abstraíveis, por exemplo, tolueno. Entretanto, é também possível usar misturas de compostos de transferência de cadeia via radical livre que não atrapalhem um ao outro.

A quantidade total de compostos de transferência de cadeia via radical livre usados opcionalmente no processo de acordo com a invenção, baseado na quantidade total dos monômeros a ser polimerizados, é geralmente $\leq 5\%$ em peso, freqüentemente $\leq 3\%$ em peso e freqüentemente $\leq 1\%$ em peso.

Em adição ao método de produção sem semente, o tamanho de partícula do polímero pode ser ajustada efetuando a polimerização em emulsão pelo processo de látex sobre a semente ou na presença de um látex sobre a semente preparado in situ. Processos para esse propósito são conhecidos por aqueles versados na técnica e podem ser tomados da técnica anterior (ver, por exemplo, EP-B 40 419, EP-A 567 812, EP-A 614 922 e 'Encyclopedia of Polymer Science and Technology', Vol. 5, página 847, John Wiley & Sons Inc., Nova Iorque, 1966). Por exemplo, a técnica anterior

recomenda, no processo de alimentação semicontínuo, uma carga inicial de uma dispersão polimérica sobre semente fina definida no recipiente de polimerização e então a polímero de pelo menos um monômero na presença do látex sobre a semente. Nesse caso, as partículas de polímero sobre a semente agem como um “núcleo para polimerização” e desacoplam a formação da partícula de polímero e crescimento da partícula de polímero. Durante a polimerização em emulsão, outro látex sobre a semente pode ser adicionado diretamente no reator de polimerização. Isso permite maior distribuição do tamanho das partículas de polímero a ser obtidas, as quais são freqüentemente desejadas especialmente no caso de dispersões poliméricas com alto teor de sólidos (nesse assunto, cf., por exemplo, DE-A 4.213.965). Em vez da adição de um látex sobre a semente definido, ele pode também

5
10
15

pode ser gerado in situ. Para esse propósito, por exemplo, uma porção de pelo menos um monômero e do iniciador via radical livre é inicialmente carregada junto com uma porção ou a quantidade total do emulsificante e aquecida para temperatura de reação, que forma uma semente de polímero relativamente fino. Subseqüentemente, no mesmo recipiente de polimerização, a polimerização real é realizada pelo processo de alimentação (ver também DE-A 4.213.965).

20

Uma temperatura de reação útil para o processo de acordo com a invenção é toda a faixa de 0 a 170°C; entretanto, preferência é dada a empregar temperaturas de 70 a 120°C, preferivelmente de 80 a 100°C e mais preferivelmente de 85 a 100°C. A polimerização em emulsão aquosa via radical livre pode ser realizada em uma pressão menor que, igual a ou maior

25

que 1 atm (absoluto), de modo que a temperatura de polimerização possa exceder 100°C e ser até 170°C. Preferência é dada a polimerizar monômeros voláteis tais como cloreto de etileno, butadieno ou vinila sob pressão elevada. A pressão pode assumir valores de 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar ou mesmo valores maiores. Quando polimerizações em emulsão são realizadas sob pressão

reduzida, pressões de 950 mbar, freqüentemente de 900 mbar e geralmente 850 mbar (absoluto) são estabelecidas. Vantajosamente, a polimerização em emulsão aquosa via radical livre é realizada em 1 atm (= pressão atmosférica) sob atmosfera de gás inerte, por exemplo, sob nitrogênio ou argônio.

5 É essencial para a invenção que a dispersão polimérica aquosa seja preparada com um teor de sólidos de polímero de $X + Y\%$ em peso em que é maior pelo $Y\%$ em peso do que o teor de sólidos de polímero desejado de $X\%$ em peso com o qual a dispersão polimérica aquosa é fornecida aos consumidores ou processada posteriormente em casa.

10 X pode ser um valor de $1 \leq X \leq 80$. X é freqüentemente um valor de $\geq 5, \geq 10, \geq 15, \geq 20, \geq 25, \geq 30, \geq 35, \geq 40, \geq 45, \geq 50, \geq 55, \geq 60, \geq 65, \geq 70$ ou $\leq 75, \leq 70, \leq 65, \leq 60, \leq 55$ ou ≤ 50 e todos valores intermediários. O valor de X é vantajosamente ≥ 30 e ≤ 70 e especialmente vantajosamente ≥ 40 e ≤ 60 . Particularmente vantajosamente, X é igual a 50.

15 De acordo com a invenção, Y é um valor de ≥ 0.01 e ≤ 50 . Freqüentemente, Y é um valor de $\geq 0.03, \geq 0.05, \geq 0.10, \geq 0.15, \geq 0.20, \geq 0.25, \geq 0.30, \geq 0.35, \geq 0.40, \geq 0.50, \geq 1, \geq 5, \geq 10, \geq 15, \geq 20, \geq 30, \geq 40$ ou $\leq 45, \leq 40, \leq 35, \leq 30, \leq 25, \leq 20, \leq 15, \leq 10, \leq 5, \leq 3, \leq 1, \leq 0.5$ ou ≤ 0.1 e todos valores intermediários. O valor de Y é vantajosamente na faixa de ≥ 0.1
20 e ≤ 15 e especialmente vantajosamente $\geq 0,25$ e ≤ 10 .

25 No contexto desse documento, o teor de sólidos de polímero é determinado secando uma quantidade pequena (aproximadamente 3 a 5 g) da dispersão polimérica aquosa para um peso constante em um cadinho de alumínio com um diâmetro interno de aproximadamente 3 cm em uma capela de secagem a 140°C .

 Uma vez a reação de polimerização no recipiente de polimerização ter sido completada, a dispersão polimérica (concentrada) resultante é esvaziada completamente via uma linha de conexão em um receptor com equipamento menos complicado, e o recipiente de

polimerização vazia o qual é molhado com a dispersão polimérica aquosa somente sobre as paredes, partes internas do recipiente e agitação é lavada/limpa por meio de água, e a água da lavagem obtida é igualmente alimentada para o receptor via a linha de conexão, o qual dilui a dispersão polimérica concentrada presente no receptor.

Recipientes de polimerização úteis são recipientes de diferentes forma e tamanho os quais podem ser usados para a polimerização em emulsão aquosa iniciada por radical livre. Não é importante se ele é, por exemplo, um frasco de vidro de 2 L de escala laboratorial ou um reator agitado de 100 m³ de escala industrial.

Nesse documento, receptores são entendidos para significar reatores, tanques agitados, recipientes intermediários e de armazenamento, mas também contêineres, tonéis, vasilhas e latas, etc., de diferentes tamanho e forma.

Certamente, a lavagem da invenção do recipiente de polimerização também compreende a lavagem da linha de conexão entre o recipiente de polimerização e receptor, através dos quais a dispersão polimérica aquosa tem sido transferida do recipiente de polimerização para o receptor.

Não é importante de que material os recipientes de polimerização, as linhas de conexão ou os receptores são feitos. Os materiais usados são, por exemplo, uma ampla variedade de diferentes aços de qualidade ligada ou não ligada (de liga), tipos de aço inoxidável quimicamente resistentes, tais como aço 1.4541 e 1.4571, mas também alumínio o qual pode ser apropriado ser fornecido com uma ampla variedade de diferentes revestimentos internos, tais como esmalte, prata, zinco e estanho ou polímeros, por exemplo, PTFE, e vernizes, ou polímeros, por exemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno, poliacrilamida e resinas sintéticas reforçadas com fibra de vidro. Os recipientes de polimerização e receptores

podem compreender, uma ampla variedade de diferentes partes internas, por exemplo, agitadores, trocadores de calor, bobinas de aquecimento e/ou resfriamento, defletores e sensores, mas também uma ampla variedade de diferentes conexões e orifícios os quais são, se apropriados, fecháveis por selos, tais como torneiras com bóia, válvulas de diferentes padrões e tampas rosqueadas, etc.

No presente processo de acordo com a invenção, o recipiente de polimerização é lavado ou limpo usando água, preferivelmente água de beber e especialmente preferivelmente vapor condensado ou água deionizada.

10 É possível de acordo com a invenção que a quantidade total da água de lavagem/limpeza seja tal que o teor de sólidos de polímero seja reduzida de X + Y% em peso para X% em peso. Esse é o caso especialmente quando a dispersão polimérica aquosa, após diluição, é fornecida ao consumidor sem posterior pós-tratamento. Entretanto, é também possível que a quantidade

15 total da água de lavagem/limpeza seja menor que a quantidade requerida para diluir a dispersão polimérica aquosa para X% em peso. Esse é o caso especialmente quando a dispersão polimérica aquosa de uma porção de polimerização ou uma pluralidade de dispersões poliméricas aquosas coletadas são submetidas a uma etapa de pós-tratamento, por exemplo, para

20 pós-polimerização ou para remoção de constituintes orgânicos voláteis, ou para adição com outros assistentes, por exemplo, ingredientes biocidas ativas ou antiespumantes. Nesse caso, a água de lavagem/limpeza é usada para diluir a dispersão (ões) de polímero aquosa (coletada), mas o teor de sólidos de polímero é ajustado para X% em peso somente após a etapa de pós-tratamento

25 com água sem polímero e especialmente deionizada, transparente.

No processo de acordo com a invenção, é possível lavar o recipiente de polimerização uma vez com a quantidade total ou repetidamente com porções da água de lavagem/limpeza. A lavagem do recipiente de polimerização no próprio não é também crítica e é efetuada, por exemplo,

com bocais de pulverização de água instalados permanentemente ou inseridos temporariamente. É, certamente, também possível inicialmente carregar a porção ou a quantidade total da água de lavagem/limpeza no recipiente de polimerização vazio, e para produzir a lavagem/limpeza bombeando a água em circulação ou trocando no agitador. A temperatura da água de lavagem/limpeza não é crítica. É preferivelmente na faixa de 5 a 60°C.

O processo de acordo com a invenção é empregado particularmente vantajosamente quando os monômeros etilenicamente insaturados são convertidos no recipiente de polimerização até uma conversão de $\geq 95\%$ em peso, vantajosamente $\geq 98\%$ em peso e especialmente vantajosamente $\geq 99\%$ em peso (polimerização principal assim chamada) e a dispersão polimérica aquosa resultante é submetida no receptor a um pós-tratamento para reduzir o teor de monômero residual. O pós-tratamento é efetuado ou quimicamente, por exemplo, completamente a reação de polimerização pelo uso de um sistema de iniciador via radical livre mais eficaz (pós-polimerização assim chamada), e/ou fisicamente, por exemplo, extraindo a dispersão polimérica aquosa com vapor ou água inerte. Métodos químicos e/ou físicos apropriados são familiares aqueles versados na técnica [ver, por exemplo, EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 e 19847115]. A combinação de pós-tratamento químico e físico oferece a vantagem que não somente os monômeros etilenicamente insaturados não convertidos, mas também outros constituintes orgânicos voláteis inoportunos (conhecidos como VOCs [compostos orgânicos voláteis]) são removidos da dispersão polimérica aquosa.

O presente processo de acordo com a invenção permite que perdas de rendimento de polímero na polimerização em emulsão aquosa iniciada por radical livre seja minimizadas. Além disso, as dispersões poliméricas aquosas resultantes têm teores de coagulado relativamente baixos,

o que é porque as dispersões poliméricas aquosas podem ser usadas em particular como aglutinantes, em adesivos, selantes, produtores de polímero, tintas e tiras de revestimento de papel, para o acabamento de couro e têxteis, para ligação de fibra e para modificação de aglutinantes minerais. Além disso, é possível pelo processo de acordo com a invenção – especialmente em escala de produção industrial – aumentar a capacidade do polímero nos recipientes de polimerização existentes.

O exemplo não restritivo o qual se segue é intencionado para ilustrar a invenção.

10 Exemplo

Um reator de pressão de aço inoxidável de 5 L seco e limpo equipado com um agitador MIG e 4 unidades de medição, uma linha de alimentação com bocal de pulverização na tampa e uma linha de saída feita de aço inoxidável no fundo do reator de pressão foi inicialmente carregado de 20 a 25°C (temperatura ambiente) e sob uma atmosfera de nitrogênio com 800 g de água deionizada, 100 g de uma semente de poliestireno aquosa (teor de sólidos de 33% em peso, um diâmetro de particular ponderal médio de 32 nm), 10 g de ácido acrílico, 50 g de uma solução de persulfato de sódio a 7% em peso, 45 g de estireno, 9 g de uma solução de dodecilsulfato de sódio aquosa a 15% em peso. Subseqüentemente, os conteúdos do reator foram aquecidos para 95°C com agitação. Ao obter 95°C, as quantidades totais da alimentação 1 e alimentação 2 foram medidas com vazões constantes continuamente partindo do mesmo tempo dentro de 4 horas. Portanto, os conteúdos do reator foram deixados continuar para reagir a 95°C por outra 1 hora. Alimentações 3 e 4 foram então iniciadas ao mesmo tempo e duas alimentações foram medidas em continuamente com vazões constantes dentro de 2 horas. A mistura de reação foi então resfriada para temperatura ambiente e o recipiente de pressão foi descomprimido para pressão atmosférica.

Alimentação 1:

aproximadamente 3 cm e 6 orifícios de pulverização de 0,7 mm horizontais os quais foram dispostos em distribuição uniforme sobre a face externa lateral anular do disco de aço inoxidável (isto é, em intervalos de 60°). Uma vez a água deionizada ter sido pulverizada, ela foi deixada no reator por outro 1
5 minuto e então o reator de pressão foi esvaziado novamente no recipiente de mistura, enquanto assegurava que a linha de saída tivesse sido também esvaziada.

O vaso de pressão o qual tinha sido lavado nessa forma foi carregado novamente em temperatura ambiente e sob uma atmosfera de
10 nitrogênio com 800 g de água deionizada, 100 g de uma semente de poliestireno aquosa (teor de sólidos de 33% em peso, diâmetro de partícula ponderal médio de 32 nm), 10 g de ácido acrílico, 50 g de solução de persulfato de sódio a 7% em peso, 45 g de estireno, 9 g de uma solução de dodecilsulfato de sódio aquosa a 15% em peso, e, como descrito acima, a
15 reação de polimerização a seguir foi realizada. No total, 5 reações de polimerização com subsequente lavagem com água deionizada foram efetuadas.

A dispersão de copolímero aquosa desse modo obtida tinha um teor de sólidos de 49,5% em peso baseada no peso total da dispersão aquosa.

20 Adição de 430 g de água deionizada ajustou o teor de sólidos da dispersão polimérica aquosa no recipiente de mistura para 45% em peso. O tamanho de partícula foi determinada para ser 135 nm e o teor de coagulado para ser 40 ppm.

Os teores de sólidos foram determinados geralmente secando
25 uma quantidade definida da dispersão de copolímero aquosa particular (aproximadamente 5 g) para peso constante em um cadinho de alumínio tendo um diâmetro interno de aproximadamente 3 cm a 140°C em uma capela de secagem. Duas medições separadas foram realizadas em cada caso. Os valores registrados nos exemplos são a média dessas duas medições.

Os diâmetros de partícula médios das partículas de copolímero foram determinados geralmente pelo espalhamento de luz dinâmico em uma dispersão de copolímero aquosa a 0,005 a 0,01% em peso a 23°C por meio de um Autosizer IIC de Malvern Instruments, Inglaterra. O diâmetro médio da análise cumulativa (média-z cumulativa) da função de autocorrelação medida (padrão ISO 13321) é registrado.

Os teores de coágulo foram determinado geralmente filtrando 2 kg da dispersão polimérica aquosa obtida no recipiente de mistura através de um tecido de poliamida com um tamanho de malha de 125 μm , lavando o resíduo do filtro com 100 ml de água deionizada e então secando a 120°C por 1 hora. O tecido de poliamida foi pesado antes da filtração e após a secagem em temperatura ambiente, e os teores de coagulado em ppm foram calculados da diferença de peso.

Exemplo Comparativo

O exemplo comparativo foi realizado analogamente ao exemplo com as diferenças que a carga inicial foi fornecida com 900 g e alimentação 1 com 500 g de água deionizada, e, após o esvaziamento do reator de pressão, nenhuma lavagem com água deionizada foi efetuada.

A dispersão de copolímero aquoso desse modo obtida tinha um teor de sólidos de 45,1% em peso baseado no peso total da dispersão aquosa. O tamanho de partícula foi determinado ser 138 nm e o teor de coagulado para ser 110 ppm.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar uma dispersão polimérica aquosa, com um teor de sólidos de polímero de X% em peso, pela polimerização em emulsão aquosa iniciada por radical livre em um recipiente de polimerização, caracterizado pelo fato de que compreende preparar uma dispersão polimérica aquosa com um teor de sólidos de polímero de X + Y% em peso pela polimerização em emulsão aquosa iniciada por radical livre no recipiente de polimerização, transferindo essa dispersão polimérica aquosa para um receptor, lavando o recipiente de polimerização com água e usando a água da lavagem resultante para diluir a dispersão polimérica aquosa no receptor para um teor de sólidos de X% em peso.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que o polímero compreende, na forma copolimerizada,

- de 50 a 99,9% em peso de ésteres de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico com alcanóis tendo de 1 a 12 átomos de carbono ou estireno, ou
- de 50 a 99,9% em peso de estireno e butadieno, ou
- de 50 a 99,9% em peso de cloreto de vinila e/ou cloreto de vinilideno, ou
- de 40 a 99,9% em peso de acetato de vinila, propionato de vinila e/ou etileno.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a dispersão polimérica aquosa no receptor é submetida a um pós-tratamento para reduzir o teor de monômero residual.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1 a 3, caracterizado pelo fato de que $X \geq 40$ e ≤ 60 e $Y \geq 0,1$.

5. Dispersão polimérica aquosa, caracterizada pelo fato de que é obténível pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

6. Uso de uma dispersão polimérica aquosa como definida na

reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que é como aglutinante em adesivos, selantes, produtores de polímero, tintas e tiras para revestimento de papel, para o acabamento de couro e têxteis, para ligação de fibra e para a modificação de aglutinantes minerais.

RESUMO

“PROCESSO PARA PREPARAR UMA DISPERSÃO POLIMÉRICA AQUOSA, DISPERSÃO POLIMÉRICA AQUOSA, E, USO DE UMA DISPERSÃO POLIMÉRICA AQUOSA”

5 Um processo para preparar uma dispersão polimérica aquosa usando água de lavagem.