



(19) INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* **PT 830383 E**

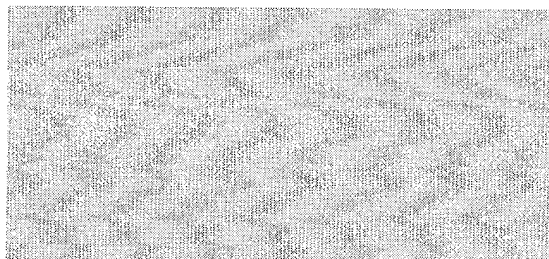
(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6 )  
C08F002/00 A

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

<p>(22) <i>Data de depósito:</i> 1996.05.31</p> <p>(30) <i>Prioridade:</i> 1995.06.05 IT UD950109</p> <p>(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1998.03.25</p> <p>(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2000.01.26</p>	<p>(73) <i>Títular(es):</i> C.I.R.S. S.P.A. COLAFONDA - CAVANELLA PO 45010 ROVIGO IT</p> <p>(72) <i>Inventor(es):</i> MARIO SATTIN IT</p> <p>(74) <i>Mandatário(s):</i> MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA RUA D. JOÃO V, 9, 2º AND.-DTO. 1250 LISBOA PT</p>
--	--

(54) *Epígrafe:* REVESTIMENTO DE AGENTES DESINCRUSTANTES EM REACTORES DE POLIMERIZAÇÃO E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO

(57) *Resumo:*



**MEMÓRIA DESCRITIVA****REVESTIMENTO DE AGENTES DESINCRUSTANTES EM REACTORES DE POLIMERIZAÇÃO E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO**Campo Técnico

- (01) O objecto desta invenção é um processo de polimerização com agentes desincrustantes para a polimerização de monómeros em suspensão ou emulsões aquosas levada a cabo em reactores (recipiente/s), dentro dos quais, nas paredes há uma capa de agente desincrustante aplicada capaz de eliminar qualquer formação de depósitos de incrustações ou películas de polímero, e um processo que conduz a composição de um revestimento incolor e efectivo durante toda a duração da reacção da polimerização.
- (02) Os agentes desincrustantes para reactores de polimerização e suas técnicas de aplicação são já bem conhecidas no estado da técnica.


Técnica anterior

- (03) Na técnica presente há também diferentes tipos de desincrustantes (sendo o desincrustante ou desincrustantes o/os agente/s desincrustante/s) para cada tipo de polímero e para cada um deles existem diferentes métodos de aplicação para formar um revestimento desincrustante no interior dos próprios reactores.
- (04) Por exemplo o agente desincrustante e sua técnica de aplicação para a polimerização de cloreto de vinil não é o mesmo que o que se usa no reactor para a produção de poliestireno ou para a produção de polímeros acrílicos, etc.
- (05) Este facto requer o armazenamento de diferentes produtos e dispositivos de pulverização e aplicação com todas as consequências de altos custos de gestão.

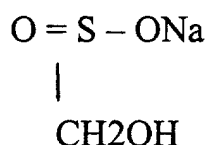
## Descrição da invenção

- (06) Um primeiro objectivo desta invenção é fazer um agente desincrustante e uma técnica de aplicação fácil que funcione bem em qualquer tipo de reactor de polimerização e para muitos tipos de materiais diferentes, particularmente para o poliestireno, assim como para polímeros acrílicos, ABS, poliuretano, e cloreto de polivinilo, etc.
- (07) No caso específico da polimerização de suspensões aquosas e da polimerização de emulsões aquosas do cloreto de vinil, por exemplo, sabe-se, que nos reactores forma-se um depósito importante de incrustações, ocasionando como inconvenientes principais:
- a manutenção constante para extrair as incrustações, com a interrupção da produção e a abertura do reactor, com as grandes quantidades de emissões de monómetro de cloreto de vinil gasoso (VCM) na atmosfera;
  - a contaminação do produto resultante, dado que algumas das incrustações caem no respectivo produto polimerizado, com a diminuição efectiva da qualidade e o aparecimento de queixas dos usuários;
  - em definitiva, existem obstáculos tanto no que diz respeito ao sistema produtivo como problemas ecológicos para aquelas áreas nas que operam as instalações industriais de cloreto de polivinil (P.V.C.).
- (08) Este problema existe para praticamente todos os tipos de polimerizações.
- (09) Além disso, os produtos desincrustantes (agentes) destinados a revestir as superfícies dos respectivos reactores são de uma cor que vai desde o azulado ou castanho escuro ao negro, de tal forma que as partículas que se despegam da crosta contaminam o polímero obtido do reactor (por exemplo, o cloreto de polivinilo) obtido em forma de pontinhos negros que, por exemplo, nos produtos acabados, pioram o aspecto qualitativo do produto.
- (10) Porém, deve advertir-se que as partículas de material que se despegam da crosta da parede do reactor acabam no produto de reacção, constituindo uma contaminação do próprio reactor e dando como resultado produtos tóxicos.
- (11) Na técnica anterior é conhecida a técnica de condensação ou poli condensação de naftóis e fenol com um produto de reticulação aldeídica (por exemplo o formaldeído e outros), para obter produtos desincrustantes.


- (12) A este respeito fazemos referência a:
- US-A3669946 (solicitada em EUA em 31 de Agosto de 1970 e publicada em 13 de Junho de 1972), que sugere o uso de compostos formaldeídos e cetónicos, naftol etc. e também alfa-naftilamina e nigrosina. Esta doutrina divulga o conceito geral de formar agentes desincrustantes de condensação partindo de formaldeídos e naftóis.
  - US-A-3825434 (de 23 de Julho de 1974) descreve um agente desincrustante para polimerizar o cloreto de vinil, com o que obviamente e por definição desta patente o produto obtido segue estando classificado como pertencente à família dos fenol-formaldeídos ou polifenóis.
  - US-4,068,059 (solicitada em 17-2-77; publicada em 10-1-78) explica também a importância de usar como agentes desincrustantes produtos que na sua estrutura química contenham um ou mais dos grupos seguintes: -OH; -COOH; SO<sub>3</sub>H e SO<sub>3</sub>Na.
- Estes grupos estão normalmente unidos a um núcleo aromático.
- EP-A-0052421 descreve um processo para obter um produto desincrustante no que o formaldeído é feito reagir com 1-naftol (alfa-naftol), no que as duas posições nucleares 2 e 4 não foram substituídas e no que a posição nuclear 3 não foi substituída ou tem um substituto que não atraí fortemente aos eléctrons para obter um condensado.
- (13) Inclusive neste caso, o produto obtido quimicamente deve ser considerado sempre como pertencente à família dos poliarilfenóis.
- (14) JP-A-5-230 112 refere-se a um produto de condensação baseado numa amina aromática e num composto hidroxí-aromático que são preparados com o uso de determinadores de reacção.
- Particularmente, sugerimos usar uma solução MeOH de 4-aminodifenilamina e 2,7-dihidroxi-naftaleno aquecida em presença de p-benzoquinona (catalisador) durante um certo período, combinada com uma solução aquosa de Rongalita, e agitada durante um certo período para dar um produto de condensação.
- (15) Estes últimos produtos têm o inconveniente de dar um produto castanho escuro ou azul escuro, quase negro, e nem sempre são adequados para usos em sectores da polimerização com diferentes materiais.
- (16) Com estes agentes desincrustantes é difícil controlar a reacção dos polímeros, por exemplo do cloreto de polivinilo, e dão como resultado produtos insolúveis numa solução aquosa alcalina.
- (17) Além de tudo, o revestimento do reactor com estes agentes desincrustantes consome facilmente dispersando-se no material de reacção, contaminando-o em cor e em toxicidade.

- 
- (18) Também, devemos destacar que estes agentes desincrustantes são pouco efectivos, ou requerem um grande depósito de incrustação na parede, de forma que excluem alguns usos como, por exemplo, os usos sanitários e alimentícios, nos quais, os limites em que se permitem produtos que contaminam no produto alimentício acabado são definitivamente inferiores etc..
- (19) Para obter uma boa eficácia desincrustadora, deve ser depositada na parede em grandes quantidades, o que também afecta o valor.
- (20) A cor dos agentes desincrustantes da técnica conhecida é escuro e pouco apreciado pelos usuários, porque faz recordar um produto que contamina.
- (21) A cor escura do produto produz uma crosta sobre a parede, também de cor escura (enegrecido), o que não permite ver os possíveis defeitos de aplicação. Porém muito mais grave é o efeito já mencionado, que durante a reacção despegam-se partículas da crosta e misturam-se com o polímero. Como estas partes da crosta são negras, está claro que a qualidade do produto piora.
- (22) Pensamos que estes revestimentos desincrustantes, inclusive se são pulverizados com aditivos ou acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados ou outros elementos ligados com nitrogénio ou vapor aquoso no interior dos reactores de polimerização, formam películas coloidais que não se aderem à estrutura metálica das paredes com uniões electrónicas. Em conclusão, estas películas, secas e situadas na capa intermediária entre a massa submetida à polimerização e a própria superfície do reactor, quando são submetidas a fenómenos abrasivos originados pelas partículas sólidas dos polímeros em suspensão aquosa submetidas a uma agitação rotatória, despegam-se em pouco tempo das paredes do reactor.
- (23) O objectivo da presente invenção é evitar os inconvenientes mencionados anteriormente e, em particular, evitar a cor escura do produto e a pouca aderência do revestimento que este formará na parede do reactor.
- (24) Os inventores pensaram originariamente em fazer um produto desincrustante que uma vez aplicado sobre a parede do reactor fosse substancialmente incolor e muito aderente às superfícies metálicas do próprio reactor.
- (25) Sabe-se que para branquear um produto aromático como, por exemplo, os corantes, usam-se o hidrossulfito de sódio ou o hidrossulfito de potássio.
- (26) As tentativas para fazer incolor o condensado de formaldeído e 1-naftol com hidrossulfito deram resultados negativos, já que o resultado do condensado sempre continuava sendo negro azulado, com a tendência de formar depósitos ainda que fosse realizada em ausência de oxigénio como, por exemplo, em presença de nitrogénio.

- (27) Continuando com a investigação, pensou-se em evitar a reacção entre o formaldeído e o 1-naftol, para substituir com uma substância menos tóxica e capaz de formar um produto incolor.
- (28) Depois de inumeráveis experiências descobriu-se que podíamos obter um melhor resultado combinando o 1-naftol com ácido hidroximetanosulfónico (sódio hidroximetanosulfinato) com a seguinte fórmula:



- (29) O produto obtido foi perfeitamente incolor.
- (30) Ao usar o ácido hidroximetanosulfónico misturado com o 1-naftol com as proporções de peso de 1 a 1,5, numa solução aquosa de 10 a 40%, e levando a solução a uma temperatura de entre 70° e 95°C numa atmosfera de nitrogénio, ambiente alcalino (pH 11-13), obtém-se um produto com uma cor clara transparente, alcançando completamente o objectivo prefixado e sem diminuir a qualidade do produto, se não todo o contrário, melhorando-o.
- (31) O produto tem fisicamente um aspecto claro, transparente porém, se o deixar-mos durante um certo período exposto ao ar, oxida-se ligeiramente, tendendo para uma cor azul esverdeada.
- (32) Se interrompemos o contacto com o oxigénio, o produto volta ao seu aspecto claro transparente original.
- (33) Este comportamento físico demonstra que se conseguiu um produto completamente novo e estruturalmente diferente comparado com os produtos da técnica anterior nos que este fenómeno físico não podia observar-se.
- (34) Cremos que a reversibilidade do fenómeno poderia dever-se à presença de um radical no produto, que dependendo das concentrações de oxigénio poderia ou não enlaçar-se à estrutura molecular do composto primário.
- (35) Em definitiva, e de acordo com as deduções mais prováveis, trataria de um bissulfito retirado do primeiro produto que se forma da reacção entre o 1-naftol e o ácido hidroximetanosulfónico.
- (36) O produto aplicado sobre a superfície do reactor numa atmosfera sem oxigénio, uma vez seca, dá como resultado uma cor opaca branca opalescente, contrariamente à cor escura dos agentes desincrustantes actuais.

- 
- (37) Também se sabe, que para fazer os álcoois polivinílicos menos hidrossolúveis adequados para formar uma película muito resistente, as reacções reticulares entre os grupos hidroxí e do álcool polivinílico e substâncias que contém radicais apropriados de interactuar com os próprios grupos hidroxí deveriam ser intensificados na reacção da polimerização.
- (38) Por isso tivemos a ideia de aplicar esta técnica agregando ao produto incolor previamente descrito álcoois polivinílicos com um grau de hidrólise superior a 99% OH e o peso molecular entre 70.000 e 90.000 e aplicar esta mistura às paredes internas do reactor, mantidas a uns 85°C mediante a mistura e injeccção com vapor aquoso com uma pressão de uns 10 Kg./cm<sup>2</sup>.
- (39) Os resultados foram surpreendentemente bons.
- (40) Com muita vantagem, descobrimos que o revestimento interior dos reactores era incolor, muito uniforme e resistente à fricção.
- (41) Ao pulverizar o produto com vapor de água a uma temperatura elevada obtivemos o máximo resultado de aderência.
- (42) Como a reacção de polimerização no reactor dura uma média de quatro a seis horas, é evidente que durante este tempo, e em ausência de oxigénio, não há nenhuma degradação substancial do produto nem, consequentemente, degradação calorimétrica; em consequência, uma vez que a reacção de polimerização está completada, e uma vez que a percentagem mais pequena de agente desincrustante é integrado na massa polimerizada, esta não sofrerá mais contaminações nem degradações importantes.
- (43) Pelo contrário, enquanto que na técnica anterior, ao usar os produtos desincrustantes previamente conhecidos, tínhamos que lavar e esvaziar completamente o reactor de qualquer rastro mínimo de resíduos do produto aplicado sobre a parede como agente desincrustante, com este produto novo é possível excluir o enxágue do reactor ao grupo de cisternas das suspensões aquosas do polímero obtido sem necessidade de mais emissões de resíduos, realizando desta maneira uma tecnologia completa, efectiva e sobre tudo económica da carga e descarga dos reactores de polimerização com a técnica denominada pelos expertos do sector como câmara fechada de inspecção.
- (44) Dado que o ácido hidroximetanosulfónico pode ser também usado com um excesso de hidrossulfito molar, inclusive usando este produto obtemos uma condensação de rendimento semelhante ou melhorado (condições amplamente redutoras).

- (45) Já que, tanto neste caso como no anterior, a actividade do produto é sempre dada desde a presença de derivados de bi sulfito e em particular de bissulfitos radicais presentes no produto derivado, esta característica distingue claramente o produto novo da técnica anterior, e em particular com referência a estrutura resultante do produto derivado, isto o identifica como inovador devido à presença de um átomo de carbono interposto entre os ciclos aromáticos e enlaçado ao grupo sulfónico.
- (46) Este produto de bissulfito inibido da sal sódica do ácido hidroximetanosulfónico é perfeitamente capaz de eliminar o álcool polivinílico presente e, em consequência, formar combinações reticuladas muito resistentes com os metais das paredes dos reactores (Ferro, Níquel, Cromossomo). O ácido hidroximetanosulfónico também é encontrado no mercado com o nome de Rongalita.

Lisboa, 20 de Abril de 2000

Pela Requerente  
O Agente Oficial

  
**Gonçalo da Cunha Ferreira**  
Adjunto do Agente Oficial da  
Propriedade Industrial

R. D. João V, 9-2.º di.º - 1250 LISBOA

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a apresentação de um revestimento desincrustante utilizado nas paredes de um recipiente de polimerização usando compostos hidroxí aromáticos feitos para reagir com sódio hidroximetanosulfonato, caracterizado pelo facto de que dito revestimento desincrustante:
  - obtém-se fazendo reagir em primeiro lugar sódio hidroximetanosulfonato com 1-naftol em um ambiente básico com um valor de pH de 11-13 para prevenir a evolução da reacção para formas estáveis do condensado;
  - a mistura líquida resultante é mantida em ausência de oxigénio e então
  - agregamos essa mistura líquida aos álcoois polivinílicos com um grau de hidrólise superior a 99% OH e um peso molecular entre 70.000 e 90.000 e finalmente:
  - aplicamos essa mistura às paredes internas de um recipiente de polimerização, mantidas a uns 85°C, mediante a mistura e injeção com vapor aquoso com uma pressão de uns 10 Kg./cm<sup>2</sup>.
2. Revestimento desincrustante obtido mediante o processo da reivindicação 1.
3. Revestimento desincrustante sobre as paredes de um recipiente de polimerização segundo a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de que contém radicais bissulfíticos.
4. Revestimento desincrustante para as paredes de um recipiente de polimerização segundo a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de que contém hidrossulfito.

Lisboa, 20 de Abril de 2000

Pela Requerente  
M O Agente Oficial



**Gonçalo da Cunha Ferreira**

Adjunto do Agente Oficial de  
Propriedade Industrial

R. D. João V, 9-2.º dt.º - 1250 LISBOA