



3 83373

memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>608</u>
SUBCLASE <u>g</u>

CLASE DE REGISTRO

Una Patente de Invención, por veinte años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

Shinetsu Chemical Company
- sociedad japonesa -

RESIDENCIA Y DOMICILIO

Tokyo (Japón)
4-2, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku

OBJETO

" Procedimiento para la polimerización de suspensión de monómero de cloruro de vinilo "

INVENTORES :

Shunichi Koyanagi, Shigenobu Tajima, Toshihide Shimizu y Kazuhiko Kurimoto, todos de nacionalidad japonesa .

MC/.

383373



39

- 1.-

1
5
10
15
20
25
30

Cuando el cloruro de vinilo o una mezcla de monómeros de vinilo, conteniendo cloruro de vinilo en la proporción de por lo menos 50% de la mezcla, se somete a polimerización de suspensión en un medio acuoso, conteniendo un agente de suspensión y un catalizador soluble en aceite, colocados en un recipiente de polimerización, cuyas paredes internas, así como las aspas agitadoras y/o el condensador, con que está equipado el recipiente, se han revestido con algún compuesto orgánico polar, tinte y/o pigmento, la cantidad de las incrustaciones de polímero, depositadas sobre las paredes internas del recipiente, se reducirán mucho.

El presente invento se refiere a un procedimiento mejorado para someter a polimerización de suspensión, en un medio acuoso, conteniendo un agente de suspensión y un catalizador soluble en agua, cloruro de vinilo o una mezcla de monómeros de vinilo, conteniendo cloruro de vinilo en una proporción de por lo menos 50% de la mezcla.

Usualmente, la polimerización de suspensión de cloruro de vinilo se ha efectuado en un medio acuoso (empleando (i) un agente de suspensión, por ejemplo, representado por polímeros sintéticos o naturales de propiedad coloidal protectora, tales como acetato de polivinilo, parcialmente saponificado, éter y gelatina de celulosa, y agentes dispersantes sólidos, tales como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sulfato de bario, blanco de titanio y alúmina, e (ii) un catalizador, por ejemplo, representado por peróxidos orgánicos, tales como peróxido de lauroilo, peróxido de benzoylo, peroxidicarbonato de isopropilo, y peróxido de acetilci-

383373

E 3

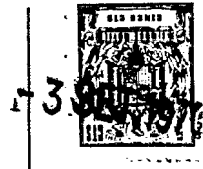


- 2.-

1 clohexilsulfonilo y compuesto azo, tal como azo-bisisobutilo
nitrito y dimetilvaleronitrilo. Al efectuar la polimeriza-
ción, el medio acuoso, conteniendo los materiales y los adi-
tivos citados arriba, se colocan en un recipiente de presión
5 para polimerización, equipado con un agitador y una camisa
refrigerante, y mientras la temperatura interna se mantiene
en los límites de 30 - 60°C, se agita vigorosamente. En este
caso, como es bien conocido, es posible que se depositen in-
crustaciones de polímero sobre las paredes internas del reci-
10 piente, reduciendo no sólo el rendimiento de polímero y la
capacidad refrigerante del recipiente de polimerización, si-
no que también se producen inconvenientes, tales como permi-
tir que las incrustaciones, que se desprenden de las paredes
del recipiente, se mezclen en el producto, deteriorando las
15 propiedades físicas del mismo y haciendo que el régimen de
operación del recipiente de polimerización se reduzca, cau-
sando la necesidad de gastar mucha mano de obra y tiempo,
con el fin de eliminar tales incrustaciones, y, lo que es
peor, el depósito, sobre las paredes del recipiente, de in-
20 crustaciones, es una de las principales causas, que impiden
la polimerización continua, de modo que se han hecho numero-
sos intentos hasta ahora para vencer las dificultades, pero
todavía no se han obtenido resultados satisfactorios, porque
25 cada uno tiene sus propias ventajas y desventajas.

30 Cuando el polímero de cloruro de vinilo deba pro-
ducirse en masa, naturalmente debe incrementarse la capacidad
del recipiente de polimerización, sin embargo, en tal caso
las áreas de pared no se incrementan suficientemente en pro-

383373



- 3.-

1 porción al incremento de la capacidad de volumen del reci-
piente, de modo que las áreas conductoras de calor de la ca-
misa refrigerante son, con frecuencia, demasiado pequeñas
5 para cumplir con el propósito. Se propone, por lo tanto,
equipar el recipiente de polimerización con un condensador,
promoviendo por ello la refrigeración y la agitación del sis-
tema de reacción. Sin embargo, en el transcurso de la ope-
ración frecuentemente ocurre que se depositan incrustaciones
10 de polímero sobre las paredes internas de la tubería conduc-
tora, que conecta aquella parte del recipiente de polimeri-
zación, que esté en contacto con la fase gaseosa, y el con-
densador y aquella parte, en que el condensador entra en con-
tacto con el monómero, lo que virtualmente impide que funcio-
15 ne el condensador y da por resultado la deterioración de la
calidad del polímero preparado y pone en peligro la polime-
rización. Por lo tanto, tal intento se ha considerado como
no adoptable, en tanto esto concierna a la polimerización
de suspensión de cloruro de vinilo.

20 Un objeto del presente invento es procurar un pro-
cedimiento para polimerizar, por suspensión, cloruro de vi-
nilo, que se caracteriza, a diferencia de los casos anterio-
res, porque difícilmente habrá algún depósito de incrustacio-
nes de polímero sobre las paredes internas del recipiente
25 de polimerización, y otro objeto del invento es incrementar
el régimen de polimerización, de modo que pueda producirse
en masa, cloruro de polivinilo. Todavía otro objeto del in-
vento es procurar un método, libre de incrustaciones, para
polimerizar cloruro de vinilo, sin dañar, la capacidad de
30

383373



- 4.-

1 elaboración, distribución de particular, y coloración inicial,
así como estabilidad al calor del producto.

5 El presente invento se basa en las observaciones
de los inventores de que al someter a polimerización de sus-
pensión, un medio acuoso, conteniendo agentes de suspensión
y catalizadores solubles en aceite, monómeros de cloruro de
vinilo o una mezcla de monómeros de vinilo, conteniendo mo-
nómero de cloruro de vinilo como su componente principal, se
10 alcanzarán los objetivos arriba citados, si las paredes in-
ternas del recipiente de polimerización y las hojas agitado-
ras y/o el condensador, con que está equipado el recipiente,
han sido revestidos por lo menos con una clase de compuestos,
seleccionados del grupo consistente en compuestos orgánicos
15 polares, compuestos de composiciones orgánicas, conteniendo
átomos de nitrógeno, tales como aquellos conteniendo radica-
les, azo, radicales nitro, radicales nitroso, radicales azo-
metina y cicloacina y compuestos de amina; los compuestos
orgánicos, conteniendo átomos de azufre, tales como aquellos
20 conteniendo radicales tiocarbonilo, radicales tioéter y ra-
dicales tioalcohol; compuestos de quinona; compuestos de ce-
tona; compuestos de aldehído, compuestos de alcohol, tenien-
do por lo menos 6 átomos de carbono y compuestos de ácido
carboxílico, teniendo por lo menos 6 átomos de carbono; tin-
25 tes orgánicos, tales como tintes de acina, compuestos de aci-
na, oxacina tiacina, teniendo átomos del oxígeno, azufre o
nitrógeno, tintes de quinona, tintes azo, tintes de ftalocia-
nina y negro de anilina: pigmentos orgánicos, tales como
amarillo de cromo y blanco de zinc.

30

383373



- 5.-

1 Cuando el cloruro de vinilo se polimeriza en sus-
pensión, se depositan usualmente incrustaciones de polímero
sobre las paredes internas del recipiente de polimerización,
debido a la adsorción por las paredes internas del recipien-
5 te de polimerización, del monómero, que se está subsiguien-
tamente polimerizando. Dicha adherencia del monómero a las
paredes internas del recipiente de polimerización parece que
se debe a la desigualdad de las superficies de las paredes
o a la activación de las paredes, producida por la corrosión
10 de las superficies de las paredes, causada por la generación
de iones de halógeno en el curso de la polimerización. De
acuerdo con lo que se ha observado en los estudios de los
inventores, la adherencia de incrustaciones de polímeros,
puede evitarse si la sustancia o sustancias orgánicas o inor-
15 gánicas, arriba mencionadas se han aplicado a las partes,
en que tales incrustaciones son susceptibles de ser deposi-
tadas y una muy pequeña cantidad del material de revestimien-
to servirá a este propósito, no deteriorando jamás las pro-
piedades físicas del polímero de cloruro de vinilo prepara-
20 do, de modo que procurará un procedimiento para polimerizar
cloruro de vinilo muy beneficiosamente e incluso continua-
mente. Al poner en práctica el procedimiento del invento
no es necesario emplear una gran cantidad de agente o agen-
25 tes de suspensión, como en casos ordinarios con el fin de
evitar la adherencia de las incrustaciones, y el producto
obtenido estará dotado de varias propiedades favorables.

 Cuando la polimerización se conduce en un recipien-
te de polimerización, equipado con un condensador, la parte

30

14-3-73



383373

- 6.-

1 del condensador, en que son susceptibles de depositarse in-
crustaciones de polímero, es mejor que se hubiera tratado
anticipadamente, como se ha descrito arriba. Entonces el
5 atasco del condensador se evitará, ayudando al efecto de la
instalación del condensador, cuyo funcionamiento inducirá
que el cloruro de vinilo, en monómero sin reaccionar, se
evapore directamente, privando a las partículas del cloruro
de polivinilo, del calor latente de la evaporación y evitan
do que se almacene el calor dentro de las partículas de po-
10 límero. Por consiguiente, el polímero obtenido tendrá un gra-
do uniforme y adecuado de polimerización.

De acuerdo con el procedimiento del invento, la
sustancia o las sustancias, arriba mencionadas, se aplican
15 muy finamente, según están o disueltas en algún disolvente o
diluidas en un diluyente, a la superficie de las paredes in-
ternas del recipiente, las hojas agitadoras y los mamparos,
en donde son susceptibles de depositarse incrustaciones de
polímero. Si el condensador es instalado en aquella parte
20 del recipiente de polimerización, que esté en contacto con
la fase gaseosa o fuera del recipiente está conectado al re-
cipiente de polimerización, el condensador, así como la tube-
ría conductora, que conecta el condensador y el recipiente
de polimerización, es mejor que se hubiera tratado similar-
25 mente. No es necesario aplicar la sustancia en capa demasia-
do gruesa; lo que se recomienda es aplicarla en un grosor de
por lo menos $0,001 \text{ g/m}^2$. Esto se debe a que si el grosor
del revestimiento fuese menor de $0,001 \text{ g/m}^2$, el efecto del
tratamiento no duraría prolongadamente: es decir que si el

30



-3-

383373

- 7.-

1 recipiente de polimerización ha estado en funcionamiento du-
rante un tiempo prolongado, no puede esperarse que tenga lu-
gar la prevención del depósito de incrustaciones de políme-
5 ro. Sin embargo, no existe un límite superior para el gro-
sor del revestimiento, en tanto no tenga mal efecto sobre
las propiedades del cloruro de polivinilo preparado. Por
lo tanto, puede hacerse, por ejemplo, de 1 g/m² ó más.

10 Cuando deba polimerizarse cloruro de vinilo, de
acuerdo con el procedimiento del invento, es aconsejable
añadir, al líquido madre, una pequeña cantidad de la sustan-
cia o de las sustancias orgánicas, que acaban de mencionarse,
de sustancia o sustancias de álcali o una cierta clase de
15 óxido inorgánico. En otras palabras, cuando la polimeriza-
ción deba efectuarse en el recipiente de polimerización re-
vestido con la sustancia o las sustancias arriba citadas,
una pequeña cantidad, por ejemplo, desde varios ppm hasta
100 ppm, de la sustancia o de las sustancias con las que el
recipiente ha sido revestido, es mejor que se hubieran añadido
20 al líquido madre, porque esto ayudará a evitar que la sustan-
cia o las sustancias, que revisten el recipiente, se disuelvan
en la fase acuosa o en la fase de aceite, presente en el re-
cipiente de polimerización. Además, el aditivo o los aditi-
vos se reunirán en la superficie de las partículas suspendi-
25 das, evitando además el depósito de las incrustaciones de
polímero.

30 Si se añade al líquido algún hidróxido u óxido de
un metal de álcali o de un metal alcalino térreo, bien sea
antes o durante la reacción de polimerización, en una canti-

383373



- 8.-

1 dad tal que el pH del líquido sea por lo menos 6, o más pre-
ferentemente por lo menos 8, al completarse la polimeriza-
ción, la prevención del depósito de incrustaciones de polí-
mero se efectuará ulteriormente, Sin embargo, si se emplea
5 un acetato de polivinilo parcialmente saponificado, como un
agente de suspensión de la polimerización, el uso de un ál-
cali saponificará ulteriormente el acetato de polivinilo,
lo que tendrá mal efecto sobre la distribución de partículas
del cloruro de polivinilo preparado, de modo que la adición
10 de tal álcali deberá hacerse en un tiempo, en que el régimen
de polimerización del cloruro de polivinilo se haya conver-
tido por lo menos en varios tantos por ciento. En el caso
de que las paredes del recipiente de polimerización estuvie-
ran hechas de un metal, será efectiva la adición de algún
15 óxido inorgánico al líquido madre, y si fuese él mismo un
óxido, se añade bicromato potásico o permanganato de potasio
al medio acuoso, antes de que tenga lugar la polimerización,
se promoverá ulteriormente la prevención de los óxidos, arri-
20 ba citados, del depósito de las incrustaciones de polímero
sobre las paredes y otras partes del recipiente de polimeri-
zación. Una cantidad desde varios ppm hasta varias décimas
de ppm de un óxido añadido al líquido serán eficaces. Si la
cantidad está más allá de este alcance, tendrá mal efecto
25 sobre la distribución de partículas y calidades del cloruro
de polivinilo preparado.

La sustancia o las sustancias, que deban aplicarse
a la superficie de las paredes del recipiente de polimeriza-
ción y al agitador y/o condensador se citan como ejemplos

30

383373



-3 SET 1977

- 9.-

1 en lo siguiente.

Los compuestos orgánicos polares, mencionados anteriormente como utilizados en la práctica del procedimiento del invento, son aquellos, que tienen una o varias clases
5 de átomos o grupos de átomos que tienen electrones impares, tales como átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno ó átomos de azufre, consisten en compuestos orgánicos conteniendo átomos de nitrógeno, seleccionados del grupo compuesto de aquellos conteniendo radicales azo, radicales nitro, radica
10 les nitrosos, radicales azometina y ciclos de azina y compuestos de amina: azometano, azobenceno, nitrobenceno, nitrosobenceno, monoamino mononitro azobenceno, piracina, piridina, tiacina, oxacina (morfolina, etc.) anilina, benzani-
15 lina, EDTA, α -naftilamina, etanolamina, dietanolamina, azul de metileno, negro de nigrosina, negro de aceite, negro de alcohol, cola; compuestos orgánicos conteniendo átomos de azufre, seleccionados del grupo consistente en aquellos que contienen radicales de tiocarbonilo, radicales de tioéter,
20 radicales de tioalcohol% ácido tioglicólico, tiourea, ácido ácido tiocarbanílico, ácido tiocarbámico, ácido tiobenzóico, varios tioéteres y mercaptanos, representados por la fórmula R-S-R' (en que R y R son iguales o clases diferentes de radicales alquilo); compuestos de quinona, tales como paraben
25 zoquinona; compuestos de aldehído, tales como formaldehído, acetaldehído y benzolaldehído; compuestos de cetona, tales como cetilalcohol, y octilalcohol; ácidos carboxílicos, teniendo por lo menos 6 átomos de carbono, tales como ácido esteárico. Si los alcoholes o ácidos carboxílicos tienen

30

14-3473

383373

F 3



- 10.-

1

tan pocas como de 1 a 5 átomos de carbono no se obtendrán resultados satisfactorios. Los agentes superficie-activos aniónicos y no iónicos también son compuestos orgánicos polares de tipo especial, y son eficaces para reducir el depósito de incrustaciones de polímeros, pero existe algún límite a la longitud de sus radicales de alquilo, y se considera generalmente que el límite de la longitud llega hasta C_{18} ó así. Tales compuestos orgánicos polares deben ser intrínsecamente reactivos en la reacción de polimerización. Los tintes, que pueden emplearse en la práctica del presente invento son tintes azo, tales como hidromonoazo y tintes poli-azo, tintes azo conteniendo metal, tintes naftol (tintes azoicos y tintes azoicos inactivos) y son tintes azodispersables; tintes de antraquinona, tales como tintes ácidos de antraquinona, tintes de cuba de antraquinona, tintes de cuba de antrona, tintes de alicarina, tintes dispersables de antraquinona, tintes indigoides, tales como Indigo B brillante, rojo violeta de indantreno RH y negro de imprenta de indantreno B, tintes de azufre, tales como azul de azufre F.B.B. y negro de azufre B; pigmentos de ftalocianina, tales como ftalocianina de cobre y compuestos de ftalocianina libres de metal tintes de difenilmetano y trifenilmetano; tintes nitro, tintes nitron, tintes diazol; tintes xanteno; tintes acridina, tintes acina; tintes oxacina; tintes de benzoquinona y tintes naftocianina y tintes cianina; pigmentos inorgánicos, que también pueden ponerse en uso, son amarillo cromo, amarillo zinc, cromato de zinc del tipo ZFO, minio, polvo de óxido de hierro y blanco de zinc.

5

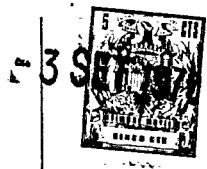
10

15

20

25

30



383373

1
5
10
15
20
25
30

Con el fin de fijar estos tintes o pigmentos sobre la superficie de las paredes del recipiente, pueden añadirse a los mismos varios agentes fijadores. Tales agentes fijadores se citan, por ejemplo, por polímeros naturales o sintéticos, tales como cola, gelatina, derivados de celulosa, polivinilalcohol y ácido poliacrílico, poliestireno, y cloruro de polivinilo; sustancias termofraguables, tales como resinas de uretano y aceite tung; alcoholes, tales como metanol, isopropilalcohol y acetilalcohol; ácidos orgánicos, tales como ácido acético, ácido p-tolueno-sulfónico y rosina; cetonas, tales como acetonas; hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, benceno y xileno; ésteres, tales como acetato de etilo, butilacetato y dioctilftalato; y agua. Algunos o varios de ellos pueden emplearse como aditivos.

El procedimiento del invento es aplicable a la polimerización de suspensión de cloruro de vinilo y puede emplearse en ello cualquier agente de suspensión conocido. Tales agentes de suspensión se citan a título de ejemplo como, alcohol de polivinilo, acetato de polivinilo, copolímero de acetato de vinilo, anhídrido maléico, copolímero de anhídrido estireno-maléico, ácido poliacrílico, gelatina, almidón y derivados de celulosa, tales como metil celulosa, hidroximetilcelulosa, y carboximetilcelulosa.

El catalizador de polimerización empleado está seleccionado del grupo, que consiste en peróxidos, tales como hidroperóxido soluble en aceite, acilperóxido, benzoilperóxido y lauroilperóxido; los catalizadores, generadores de radicales, tales como azobisisobutilonitrilo, que genera ra-

383373



383373

- 12.-

1 dicales de azonitrilo y en este caso la reacción se conduce bajo agitación ordinaria a una temperatura entre 20°C y 70°C.

5 El procedimiento del presente invento puede emplearse no sólo en la polimerización de monómeros de cloruro de vinilo, sino también en la copolimerización de los mismos. Entre los monómeros de vinilo copolimerizables con cloruro de vinilo existen el éster de vinilo, éter de vinilo, ácido acrílico y ácido metacrílico y ésteres de los mismos, ácido maléico y ácido fumárico y anhídridos y ésteres de los mismos. Monómeros de compuesto de vinilo aromático, haluro de vinilideno y olefinas.

10 El procedimiento del presente invento se describirá ulteriormente en varios ejemplos y, sin embargo, jamás deberá entenderse como limitado el alcance del invento.

15 Ejemplo 1.

20 La superficie interna de un recipiente de polimerización, de acero inoxidable, teniendo una capacidad interior de 1000 litros, y la superficie exterior de un agitador del tipo de paletas (diámetro 600 mm) con que está equipado el recipiente de polimerización, se revistieron con los siguientes compuestos, indicados en la tabla 1, uniformemente, a razón de 0,005 g/m², bien sea tal como estaban o disueltos en una pequeña cantidad de benceno o etanol y después fueron secados. Subsiguientemente, se colocaron en el recipiente de polimerización, 200 kilos de monómeros de cloruro de vinilo, 500 kilos de agua pura, 200 g de metilcelulosa y 200 g de lauroilperóxido y mientras que se hacía funcionar el agitador a la velocidad de 100 rpm la temperatura interna se eleva

30



383373

- 13.-

1
vó a 57°C, a la que el cloruro de vinilo se polimerizó du-
rante 16 horas. Las cantidades de incrustaciones, deposita-
das sobre la parte del recipiente de polimerización, en con-
tacto con la fase líquida con el recipiente de reacción, se
5 indicaron en la tabla 1, y fueron mucho menores que cuando
no se habían aplicado ninguna clase de compuestos al reci-
piente de polimerización y al agitador.

10
Cuando se instaló un condensador de tubos múltiples
(1 m²), al que también se habían aplicado los compuestos
arriba citados, en aquella parte del recipiente de polimeri-
zación, que estuvo en contacto con la fase gaseosa en el re-
cipientes de polimerización, la cantidad de incrustaciones
adheridas al condensador también se redujo mucho y no tuvo
15 lugar ningún bloqueo atascando el condensador.

T a b l a 1.

Exp Nº.	Compuesto aplicado a las paredes del recipiente de po- limerización & otras partes	Cantidad de incrustaciones de- positadas		
		Sobre las partes en contacto con la fase líquida g	sobre las partes en contacto con la fase gaseosa g	Cantidad total de incrusta- ciones g
1	Anilina	1.5	0.5	2.0
2	Formaldehido	3.	2.	5
3	Acido tioglicólico	1.1	0,4	1.5
4	Azobenceno	2.5	0.5	3.0
5	Nitro benceno	7	3	10
6	Benceno nitroso	5	3	8

383373



1

..... continuación de la T a b l a 1

	7	Piracina	2.5	0.5	3
	8	Piridina	3	1	4
	9	Tiacina	2.5	0.5	3
	10	Morfolina	2.5	0.5	3
5	11	Benzal anilina	3.5	1.5	5
	12	Metiltioéter	5	2	7
	13	Tiourea	5	1	6
	14	Azul de metileno	0.7	0.3	1
	15	Amarillo de alizarina	1.3	0.2	1.5
	16	Amarillo-G ligero rápido	0	0	0
10	17	Negro de nigrosina	0	0	0
	18	Negro de aceite	0	0	0
	19	Negro de alcohol	0	0	0
	20	Amarillo-RX dorado de indantreno	0	0	0
	21	R rojo V2A de alizarina	0	0	0
	22	Gris-X de indantreno	0	0	0
15	23	Azul-G extra de aceite	0	0	0
	24	Parabenzquinona	5	1	6
	25	Cola	2	1	3
	26	Monoamino nitroso-benceno	0.3	0.2	0.5
	27	Cetil alcohol	5	5	10
	28	Acido esteárico	7	8	15
20	29	Octil alcohol	10	3	13
	30	Acetona	8	2	10
	31	Negro de anilina	0	0	0
	32	Ninguno	500	200	700

Ejemplo 2.

25

Se efectuaron experimentos justamente como en el ejemplo 1, en que los compuestos aplicados en las paredes internas del recipiente de polimerización y al agitador se seleccionaron del grupo consistente en EDTA α -naftilamina, tiourea, azul de ftalocianina, amarillo-G aceite fijo, en

30



383373

- 15.-

1 cantidades indicadas en la tabla 2. Cuando se sometió clo-
ruro de vinilo a polimerización de suspensión en este reci-
5 piente de polimerización, las cantidades de incrustaciones
depositadas y las propiedades del cloruro de vinilo prepara-
do fueron como se indica en la tabla 2.

T a b l a 2

Exp. N ^o .	Compuesto Aplicado	Ninguno	0.001 g/m ²	0.005 g/m ²	1g/m ²	
10	33 EDTA	Cantidad de incrustaciones (g)	700	100	1	1
		Distribución de partículas (paso por n ^o 100) (%)	50.5	50.7	49.3	49.9
		Estabilida térmica	Bien	Bien	Bien	Bien
15		Coloración inicial	Bien	Bien	Bien	Bien
		Materia extraña (pieza)	15	13	17	20
20	34 - naftil- amina	Cantidad de incrustaciones (g)	700	90	0.7	0.6
		Distribución de partículas (paso del n ^o 100) (%)	50.5	51.0	49.2	47.1
		Estabilida térmica	Bien	Bien	Bien	Bastante pobre
		Coloración inicial	Bien	Bien	Bien	Bastante pobre
25		Materia extraña (pieza)	15	18	16	12
30	35 Tiourea	Cantidad de incrustaciones (g)	700	130	3	2.5
		Distribución de partículas (paso de n ^o 100) (%)	50.5	51.0	50.1	47.9

383373



1 continuación de la Tabla 2

35 Tiourea

Estabilidad térmica	Bien	Bien	Bien	Bastante pobre
Coloración inicial	Bien	Bien	Bien	Bastante pobre
Materia extraña (pieza)	15	14	17	19

5

10

36 Azul de ftalocianina.

Cantidad de incrustaciones (g)	700	70	1	1.2
Distribución de partícula (paso de nº 100) (%)	50.5	49.2	49.7	51.0
Estabilidad al calor	Bien	Bien	Bien	Bastante pobre
Coloración inicial	Bien	Bien	Bien	Pobre
Materia extraña (pieza)	15	20	18	30

15

20

37 Amarillo-G fijo de aceite

Cantidad de incrustaciones (g)	700	70	1.5	0.8
Distribución de partícula (paso por nº 100) (%)	50.5	49.7	49.5	50.0
Estabilidad al calor	Bien	Bien	Bien	Bastante pobre
Coloración inicial	Bien	Bien	Bien	Bastante pobre
Materia extraña (pieza)	15	19	13	18

Ejemplo 3.

25 La superficie interna de un recipiente de polimerización de acero inoxidable teniendo una capacidad interna de 1000 litros y la superficie exterior de un agitador del tipo de paletas (diámetro 600 mm) y un mamparo, con que estaba equipado el recipiente de polimerización, se revistieron

30

383373



- 3 085 1970

- 17.-

1 con los compuestos indicados en la tabla 3, a razón de 0,005
g/m² y después se secaron. Subsiguientemente, 200 g de me-
5 tilcelulosa y 60 g de dimetilvaleronitrilo, junto con 10
ppm del mismo compuesto, que se había aplicado a las paredes
del recipiente y otras, se colocaron en el recipiente de po-
limerización y mientras se hacía funcionar el agitador a la
velocidad de 100 rpm, la polimerización se efectuó durante
16 horas a 57°C. Al final del periodo (un lote) el políme-
10 ro fué extraído, y se reanudó la polimerización con 16 ho-
ras, como un periodo para un lote, hasta que las paredes
internas del recipiente de polimerización resultaron escar-
chadas, según pudo juzgarse a simple vista, prediciendo el
depósito incrustaciones en el siguiente periodo hasta que
15 la cantidad de incrustaciones excedió de 1 g. Los resulta-
dos obtenidos se indicaron en la tabla 3.

T a b l a 3

Exp. Nº.	Compuesto aplicado	Nº. de lotes continuos		
		Añadido	Aplicado	Aplicado y añadido
20	38 Acido tioglicólico	1	3	5
	39 Anilina	1	2	4
	40 Amarillo de alizarina	1	4	6
	41 Negro de nigrosina	1	10	15
25	42 Negro de aceite	1	10	15
	43 Negro de alcohol	1	10	15
	44 Tiacina	1	7	12
	45 Amarillo cromo	-	2	-

30

383373



383373

1

Ejemplo 4

Se efectuaron experimentos similares a aquellos descritos en el ejemplo 3, en el que los compuestos agregados a los reactivos fueron diferentes de aquellos que se habían aplicado a las paredes internas del recipiente de polimerización y otras. Los números de los lotes continuos antes de que se depositaran incrustaciones, y las propiedades físicas de los polímeros conocidos fueron como se indica en la tabla 4.

5

10

T a b l a 4

Exp. Nº.	Compuesto aplicado	Compuesto añadido	Nº. de lotes continuos	
			Aplicado	Aplicado y añadido
15	46 Acido tio- glicólico	Negro de nigrosina	3	6
	47 Anilina	Negro de nigrosina	2	5
	48 Negro de nigrosina	Tiacina	10	15
	49 Negro de aceite	Negro de alcohol	10	15
20	50 Negro de alcohol	Anilina	10	13
	51 Tiacina	Negro de nigrosina	7	12
	52 Ninguno	Ninguno	-	-

25

T a b l a 4 (continuación)

Exp. Nº.	Propiedades físicas de polímeros			
	Distribución de partículas por nº 100 (%)	Estabilidad térmica	Coloración inicial	Materia extraña (pieza)
30				

383373



1

. . . sigue la tabla 5

Exp. N° 53

5

Estabilidad térmica	Bien	Bien	No buena
Coloración inicial	Bien	Bien	No buena
Materia extraña (pieza)	20	20	25

10

54 Anilina Negro de nigrosina	N° de lotes continuos antes de depositarse incrustaciones	2	5	5
-------------------------------	---	---	---	---

Distribución de partículas paso por n° 100 (%)	49.0	50.0	51.6
--	------	------	------

15

Estabilidad térmica	Bien	Bien	No buena
---------------------	------	------	----------

Coloración inicial	Bien	Bien	No buena
--------------------	------	------	----------

Materia extraña (pieza)	15	18	20
-------------------------	----	----	----

Ejemplo 6.

20

En un recipiente de polimerización de acero inoxidable teniendo una capacidad interna de 1000 litros y equipado con un agitador del tipo de paletas (diámetro 600 mm) y un mamparo, se colocaron 200 kilos de monómero de cloruro de vinilo, 500 kilos de agua pura, 200 g de metil celulosa y 100 g de azobisisobutironitrilo, junto con los compuestos indicados en la tabla y 0,01 % de un álcali, mencionado anteriormente y mientras que se hizo funcionar el agitador a la velocidad de 100 rpm se condujo la polimerización a 57°C. Antes de comenzar la polimerización, la superficie exterior

25

30

383373



- 21.-

1 de las paletas y los mamparos se habían revestido uniformemente a razón de 0,005 g/m² con los compuestos dados en la tabla 6, bien sea tal como estaban o disueltos en una pequeña cantidad de benceno, y se secaron. Las cantidades de incrustaciones depositadas y las propiedades físicas de los polímeros obtenidos se indicaron en la tabla 6.

T a b l a 6.

Exp. N ^o .	55	56	57	58	59	60	61	62	
10	Condición Agente NaOH KOH NH ₄ OH Ca(OH) ₂ controlador de pH (álcali)								
15	Compuesto aplicado	Amarillo alizarina	Negro nigrosina	Negro nigrosina	Negro nigrosina		Amarillo cromo		
	Compuesto	ninguno	Negro de nigrosina	Anilina nigrosina			Negro de nigrosina soluble en agua.		
	Alcali añadido	Nada algo	Nada algo	Nada algo	Nada algo		Nada algo.		
20	Resultado Nos. de lotes continuos.	3	7	15	25	15	25	7	12
	pH	3	7-9	2-4	7-9	2-4	7-9	2-4	6-8
	Distribución de partículas de paso por n ^o 100 (%)	46-55	50-55	42-55	51-55	47-55	50-55		
25	Estabilidad térmica	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien		
	Coloración inicial	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien		
30	Materia extraña (pieza)	18	10-20	10-18	10-12	10-20	14-25		



383373

- 22.-

1

Ejemplo 7

5

10

15

20

25

30

En un recipiente de polimerización, teniendo una capacidad interna de 1000 litros y equipado con un agitador del tipo de paletas (600 mm de diámetro) y un mamparo, se colocaron 200 kilos de monómero de cloruro de vinilo, 500 kilos de agua pura, 200 gramos de acetato de polivinilo parcialmente saponificado, 30 g de isopropil peróxidicarbonato, junto con 10 ppm de negro de nigrosina, y mientras se hizo funcionar el agitador a la velocidad de 100 rpm, se condujo la polimerización a 57°C. Antes de comenzar la polimerización, la superficie de las paredes internas del recipiente de polimerización y la superficie exterior de las paletas y del mamparo se habían revestido uniformemente a razón de 0,005 g/m² con negro de alcohol, disuelto en una pequeña cantidad de benceno, se empleó solución acuosa de NaOH como un álcali. Los efectos que tuvieron las cantidades del álcali empleados y los modos de su adición sobre las velocidades de reacción así como las cantidades de las incrustaciones depositadas y las propiedades físicas de los polímeros obtenidos fueron como se indica en la tabla 7.

----- sigue la Tabla 7

30 25 20 15 10 5 1

T a b l a 7

Exp. N ^o .	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74
Cantidad de álcali (NaOH) basada en cantidad de VC=	0.01%		0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.0001%		0.1%	
Tiempo para adición de álcali	A la carga de agua	1 hora después de comienzo de la reacción	1.5-4 horas después de comienzo de la reacción	3 horas después de comienzo de la reacción					A la carga de agua	A la carga de agua		
Números de lotes de depositarse in-crustaciones.	25	23	22	18	18	30						
pH del líquido madre al completarse la polimerización	7-9	7-9	7-9	7-9	7-9	5	10-11					
Distribución de partículas paso por malla (%)	60 80.3	100 21.2	60 99.2	100 47.3	60 99.8	100 53.4	60 99.9	100 54.0	60 93.4	100 30.1	60 65.1	100 13.8
Coloración inicial	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bastante pobre		

383373





383373

1

continuación de la Tabla 7

(x)
Tiempo de reacción hr $\mathcal{N} = 60\%$ $\mathcal{N} = 70\%$ $\mathcal{N} = 88\%$ $\mathcal{N} = 90\%$ $\mathcal{N} = 90\%$ $\mathcal{N} = 50\%$

5

(x) El tiempo de reacción es el tiempo requerido para que el régimen de conversión (\mathcal{N}) alcance los valores dados arriba.

Ejemplo 8

10

En un recipiente de polimerización de acero inoxidable, teniendo una capacidad interna de 1000 litros y equipado con un agitador del tipo de paletas (diámetro 600 mm) y un mamparo, se colocaron 200 kilos de monómero de cloruro de polivinilo parcialmente saponificado y 100 gramos de azobisisobutironitrilo, junto con 10 ppm de un aditivo y un ppm de un oxidante, indicado en la tabla 8. Antes de comenzar la polimerización, las superficies de las paredes internas del recipiente de polimerización y la superficie exterior de las paletas y del mamparo se habían revestido uniformemente, a razón de 0,005 g/m² con los compuestos dados en la tabla 8, bien sea tal como estaban, o disueltos en una pequeña cantidad de tolueno o metanol, y se secaron. La polimerización se efectuó a 57°C, mientras se hacían funcionar las paletas a la velocidad de 100 rpm. Dos horas después de la iniciación de la polimerización, se agregaron 0,01 % de NaOH. Los números de los lotes continuos antes de que se depositaran incrustaciones, y las propiedades físicas de los polímeros obtenidos fueron como se indican en la tabla 8.

15

20

25

30

383373

7-3



- 25.-

30 25 20 15 10 5 1

T a b l a 8.

Exp. número	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Compuesto aplicado	negro alcohol		Negro de nigrosina	Negro de nigrosina	Negro de nigrosina	Negro de nigrosina	Azul de ftalocianina	Azul de ftalocianina	Azul de ftalocianina	Azul de ftalocianina	Azul de ftalocianina	Azul de ftalocianina
Compuesto añadido	Nada		Azul de metileno		Negro de nigrosina		Nada	Azul de ftalocianina			Anilina	
Ulterior adición de NaOH	Nada		Algo		Algo		Algo	Nada			Algo	
Oxidante	Bicromato potásico											
	Nada	Algo	Nada	Algo	Nada	Algo	Nada	Algo	Nada	Algo	Nada	Algo
Números de lotes continuos antes de depositarse incrustaciones	10	15	23	30	25	35	10	17	7	12	14	19
Propiedades paso por nº 100 (%)	46-	40-45	41-45	40-42	41-45	40-43	41-46	43-55	46-55	40-55	41-46	40-46

383373

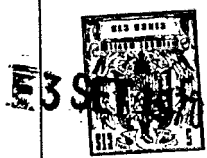


	25	20	15	10	5	1
Estabilidad térmica	----- continuación de la Tabla 8					
Coloración inicial	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien
	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien
Materia extraña (pieza)	15- 20	12- 16	14- 18	13- 17	10- 17	16- 18
			11- 19			17- 21

(Nota) Como en los presentes experimentos se empleó acetato de polivinilo parcialmente saponificado, se añadió NaOH en el transcurso de la polimerización.

Expediente número	87	88
Compuesto aplicado	Negro de alcohol	Azul de cianina
Ulterior adición de NaOH	Nada	Nada
Nos. de lotes continuos antes de depositarse incrustaciones	----	----
Propiedades paso por nº 100(%)	45 - 56	48
Estabilidad térmica	Buena	Buena
Coloración inicial	Buena	Buena
Materia extraña (Pieza)	18 -25	22

383373



1
5
10
15
20
25
30

Ejemplo 9

El mismo recipiente de polimerización que fué empleado en el ejemplo 1, fué cargado con metilcelulosa líquida y monómero de cloruro de vinilo, por medio de una bomba controladora de cantidad, en las cantidades dadas más abajo y con la cantidad prescrita del catalizador (azobisisobutironitrilo) por medio de una bomba controladora de cantidad minúscula y el líquido de reacción se dejó descargar por su propia presión a través de una válvula de control dentro del tanque de almacenaje de productos, mientras se realiza la polimerización durante 60 horas. Las cantidades de incrustaciones depositadas sobre las paredes del recipiente de polimerización y otras al final de la polimerización se indicaron en la tabla 9. Antes de comenzar la polimerización, la superficie de las paredes internas del recipiente de polimerización se había revestido uniformemente con negro de aceite o negro de nigrosina, a razón de 0,005 g/m², y al sistema de polimerización se habían agregado 10 ppm de negro de aceite y 1 ppm de Na₂Kr₂O₇, basado en la cantidad de cloruro de vinilo. Alrededor de 0,001 % de alimentación de cloruro de vinilo o aproximadamente tanto de NaOH, también se añadieron a los reactivos, de modo que el líquido de reacción pudiera tener el pH desde 7 a 8. Los compuestos, cuya presencia pudiera evitar el depósito de incrustaciones, se añadieron, bien sea disueltos o suspendidos en agua pura. Las clases y cantidades de las sustancias colocadas en el recipiente de polimerización son las siguientes:

a Agua pura 160 kg/hr

383373



- 28. -

1	b	Metilcelulosa	80 g/hr
	c	Negro de aceite	0,8 g/hr (suspendido en solución acuosa de tolueno)
	d	Na ₂ Kr ₂ O ₇	0,08 gr/hr
5	e	NaOH	8 g/hr
	f	Monómero de cloruro de vinilo	80 kg/hr
	g	Azobisisobutirionitrilo	30 g/hr
	Condición de reacción:		
10	Agitación : 600 mmØ aletas, 100 rpm		
	Temperatura de reacción : 57°C		

T a b l a 9

15	Exp. No.	89	90	91	92
	Compuesto aplicado	Negro de aceite	Negro de nigrosina	Nada	Negro de nigrosina
20	Tiempo transcurrido antes de depositarse incrustaciones (hr)	60	60	15	60
	Cantidad de incrustaciones depositadas (g)	≐ 0	≐ 0	2000	≐ 0
	Derrumbamiento				
25	Cantidad de incrustaciones depositadas sobre la parte de contacto con la fase gaseosa	≐ 0	≐ 0	1500	≐ 0
	Cantidad de incrustaciones depositadas sobre la parte en contacto con la fase líquida	≐ 0	≐ 0	500	≐ 0

30



383373

- 29 -

1 En el número 92, un condensador de 0,5 m², conecta
do al recipiente de polimerización, en una parte, que no es-
2 taba en contacto con la fase gaseosa de cloruro de vinilo, se
hizo funcionar a un régimen de reflujo de 50 k/hr de cloruro
5 de vinilo líquido. En este caso la cantidad de incrustaciones
depositadas sobre las paredes del recipiente así como sobre
el condensador, fué virtualmente cero.

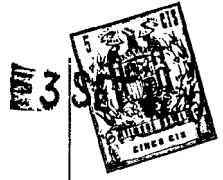
N O T A
= = = = =

10 La presente patente de invención, comprende las
siguientes reivindicaciones.

15 1.- Procedimiento para la polimerización de suspen-
sión de monómero de cloruro de vinilo o de una mezcla de mo-
nómeros de vinilo, conteniendo cloruro de vinilo, como su com-
ponente principal, en un medio acuoso conteniendo agente (s)
de suspensión y catalizador(es) soluble(s) en aceite, carac-
terizado porque se revisten, antes de la polimerización, las
paredes internas del recipiente de polimerización y del agi-
tador y/o de un condensador, que entra en contacto con monóme-
20 ro(s) de vinilo, uniformemente al régimen de por lo menos
0,001 g/m² con los compuestos seleccionados del grupo consis-
tente en compuestos orgánicos polares, compuestos de composi-
ciones orgánicas conteniendo átomos de azufre, compuestos de
quinona, compuestos de aldehído, compuestos de alcohol, te-
niendo por lo menos seis átomos de carbono y compuestos de á-
25 cido carboxílico, teniendo por lo menos seis átomos de carbo-
no; tintes orgánicos compuestos de tintas de quinona, tintes
de ftalocianina tintes azo, tintes acina, tintes oxacina, tin-
tes azometina, tintes diacina, tintes nitro, tintes nitroso,
y negro de anilina; pigmentos inorgánicos; y sus mezclas.

30

383373



₧ 30.-

1 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-
zado porque por lo menos 100 ppm de las sustancias arriba
mencionadas se agregan al medio de agua y/o a los monómeros.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, ca-
racterizado porque antes o durante la polimerización se co-
loca una sustancia de álcali en el recipiente de polimeriza-
ción, en una cantidad tal que el pH del líquido a la termi-
nación de la polimerización puede ser por lo menos seis.

10 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3,
caracterizado porque se colocan en el recipiente de polime-
rización una o varias clases de agentes oxidantes inorgáni-
cos, seleccionados del grupo consistente en permanganato,
bicromato y sales de los mismos y sulfato cérico.

15 5.- Procedimiento para la polimerización de suspensión
de monómero de cloruro de vinilo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria,
la cual consta de treinta hojas foliadas y escritas a máqui-
na por una sola de sus caras.

20 Madrid, a 3 de Septiembre de 1970.

CARLOS ROEN
P.P.

Fdo.: Francisco del Pozo

25

30