

439977

CASE BE/8712/dm

| | |
|---------------|------|
| Clasificación | C08G |
| | |
| | |

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR INTERIORMENTE UN RECIPIENTE DE REACCION DE POLIMERIZACION", a favor de la firma estadounidense THE B.F. GOODRICH COMPANY, residente en 277 Park Avenue, New York, N.Y. (E.E.U.U.).

CONCEDIDA
MEMORIA DESCRIPTIVA
24 FEB. 1977

Los procedimientos químicos de tipo diverso se llevan a cabo, por lo común, en grandes recipientes agitados que están provistos frecuentemente con equipo auxiliar, tal como deflectores, serpientes de transferencia de calor que facilitan el que el calor sea suministrado o extraído del contenido de los recipientes, y similares. Sin embargo, en muchos casos, estos procedimientos producen, eventualmente, depósitos indeseables sobre la superficie del equipo con el que entra en contacto la mezcla reaccional. Estos depósitos obstaculizan la eficaz transferencia de calor hacia

**POOR
QUALITY**

- el interior y hacia fuera de los recipientes. Además, estos depósitos tienen tendencia a deteriorarse y a fragmentarse parcialmente produciendo la contaminación de la mezcla reaccional y de los productos con ésta producidos. Este problema es particularmente relevante en las reacciones del tipo de polimerización, ya que los depósitos de polímero sólido en las superficies de los reactores no solo obstaculiza la transferencia de calor, sino que disminuye la productividad y afecta adversamente la calidad del polímero.
5. Este problema es particularmente perjudicial en la producción comercial de polímero y copolímeros de haluros de vinilo y vinilideno, cuando se polimerizan solos o con otros monómeros de vinilideno que tienen un grupo terminal $\text{CH}_2=\text{C}$, o con monómeros poliolenfínicos polimerizables. Por ejemplo, en la producción comercial de polímeros de cloruro de vinilo, éstos se producen usualmente en forma de discretas partículas en sistema de suspensión acuosa.
10. Cuando se utiliza un sistema de polimerización de este tipo, el cloruro de vinilo y otros comonómeros, cuando éstos se utilicen, se mantienen en forma de pequeñas gotitas con el empleo de agentes de suspensión y de agitación. Una vez completada la reacción se lava y seca el polímero resultante. Estas reacciones de polimerización del sistema de suspensión acuoso se llevan a cabo, usualmente, bajo presión en reactores metálicos equipados con deflectores y agitadores de elevada velocidad. Sin embargo, estos sistemas de
- 15.
- 20.
- 25.

- suspensión son inherentemente inestables y durante la reacción de polimerización se forma polímero de cloruro de vinilo en las superficies interiores del reactor de polimerización, incluyendo las superficies de los deflectores y agitador. Evidentemente este polímero formado debe eliminarse ya que de ello resulta la ulterior formación de polímero en las superficies del reactor creando una crosta que afecta adversamente la transferencia de calor y contamina el polímero que se produce.
- 5.
- 10.

- La naturaleza del polímero formado o depósito insoluble en las paredes del reactor es tal que en la producción comercial de polímeros, tal como se ha descrito anteriormente, ha sido práctica común en el pasado, después de completarse cada reacción de polimerización, el que penetre un operario en el reactor y separe por rascado el polímero formado en las paredes y deflectores, así como en el agitador. Una operación de este tipo no solo es costosa, tanto por el trabajo como por la detención del reactor, sino que presenta también riesgos potenciales de salud. Si bien hasta ahora se han propuesto diversos métodos para reducir la cantidad y naturaleza del polímero formado en las superficies de los reactores de polimerización, tal como limpieza por disolvente, diversos limpiadores hidráulicos y mecánicos de reactor y similares, ninguno ha demostrado ser definitivo para la separación del polímero formado. Es decir, estos diversos métodos y aparatos han llevado a cabo un trabajo aceptable,
- 15.
- 20.
- 25.

pero existe todavía campo para mejorar esta área, particularmente desde el punto de vista económico.

- Por otra parte se ha determinado recientemente que el cloruro de vinilo en la atmósfera es
5. perjudicial para la salud de los humanos y, como resultado, el gobierno de los Estados Unidos ha dictado ciertas regulaciones que requieren que los productos de CPV (cloruro de polivinilo) mantengan una concentración muy baja de cloruro de vinilo en
10. la atmósfera de sus instalaciones. Por consiguiente es deseable poder hacer funcionar una planta de CPV sin tener que abrir los recipientes de reacción o polimerizadores después de que cada carga o partida se polimeriza con el fin de limpiar el reactor. La posibilidad de operar un sistema de polimerización cerrado
15. evitaría el escape en la atmósfera del cloruro de vinilo residual presente en el reactor después de elaborarse cada partida. Asimismo, la eliminación del polímero formado elimina también la presencia del cloruro de vinilo residual en dicha formación. Por consiguiente,
20. sería de lo mas deseable y desde luego esencial el poder disponer de un procedimiento o medios para producir CPV y polímeros similares, que no solo eliminara la formación de polímero, sino que redujera y/o eliminara también la contaminación de la atmósfera.
- 25.

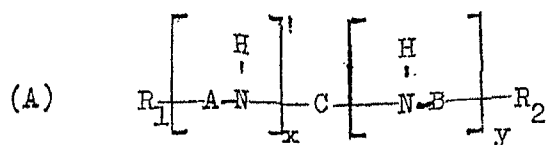
Se ha descubierto que cuando un recipiente de reacción se ha revestido previamente por sus superficies interiores con el revestimiento apropiado puede disminuirse sustancialmente la formación de polímero in-

- deseable en dichas superficies y, en ciertos casos, de forma completa. La peticionaria ha descubierto sorprendentemente que cuando se revisten las superficies interiores de un reactor o recipiente de polimerización, ya sea metálico o forrado de vidrio, con una película o revestimiento conteniendo, como ingrediente principal, una amina poliaromática de cadena lineal o ramificada obtenida de la reacción con cualquiera, por sí mismo, o con uno o mas de los compuestos elegidos entre poliamino-bencenos, fenoles polihídricos, aminofenoles, aminofenoles alquil-substituidos, difenilaminas y difenilaminas alquil-substituidas, incluyendo la sustitución de halógeno de cualquiera de dichos compuestos, se elimina sustancialmente la formación de polímero en dichas superficies y pueden llevarse a cabo en dicho recipiente de reacción múltiples cargas o partidas de polímero sin que sea necesario abrirlo. La película o revestimiento poliaromático se aplican con gran facilidad a las superficies interiores del recipiente de reacción a partir de una solución de disolvente orgánico de éste.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- De conformidad con el presente invento se aplica a las superficies internas del reactor una película o revestimiento de una amina poliaromática mediante una solución de disolvente orgánico de ésta, en donde se llevan a cabo las reacciones de polimerización del reactor. Asimismo se revisten de igual modo todas las superficies expuestas del interior del reactor, tales como los deflectores, el agitador y similares. El revestimiento así aplicado
- 25.

- se insolubiliza facilmente con el empleo de calor para evaporar el disolvente orgánico, dejando con ello sobre dichas superficies un revestimiento a modo de barniz fuertemente adherido que perdura a través de
5. múltiples ciclos de polimerización antes de que precise su nueva aplicación. Se desconoce con exactitud el mecanismo por el que actúa el revestimiento de amina poliaromática para impedir la formación de crostas poliméricas en las superficies internas del recipiente
10. de reacción, pero se considera debido a un mecanismo que destruye el radical libre o que atrapa el radical libre. Ello se desprende del hecho que las diaminas aromáticas son conocidas como destructoras de radicales libres, por ejemplo como en su bien conocida actividad
15. como antioxidantes. Así pues, con la destrucción de los radicales libres por el revestimiento de amina poliaromática se inhibe la polimerización sobre las superficies revestidas.

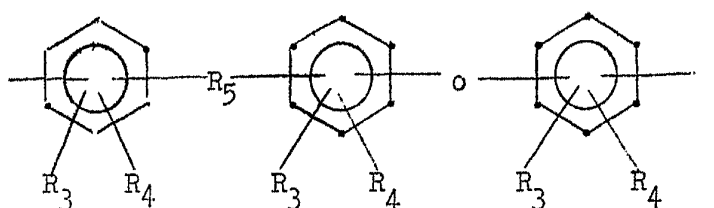
- Las aminas poliaromáticas de cadena lineal
20. o ramificada útiles en los revestimientos del presente invento se obtienen haciendo reaccionar cualquiera de los compuestos que se indican a continuación con si mismos, con la excepción de los fenolos polihídricos, mediante una reacción de condensación o haciendo
25. reaccionar o condensando dos o mas de dichos compuestos entre si. Por lo general estas reacciones se llovan a cabo con calor en presencia de un catalizador ácido. Las aminas poliaromáticas así formadas tienen las estructuras generales siguientes:



en la que

A, B y C representan

5.

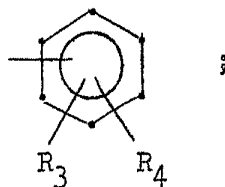


en donde

10. R_3 y R_4 tienen el significado antes indicado y R_5 es $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---N---} \end{array}$ o un grupo alquilénico o alquillidénico de cadena lineal o ramificada conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono y

15. A, B y C pueden ser iguales o diferentes y cada unidad repetitiva puede ser igual o diferente;

R_1 y R_2 son ---H , ---OH , ---NH_2 o



20. R_3 es ---H , halógeno, o un grupo de alquilo conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes;

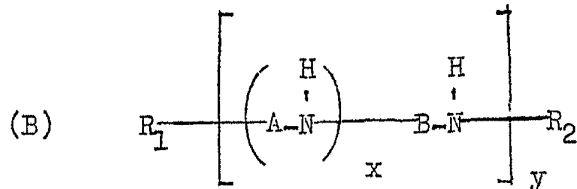
R_4 es ---H , ---OH , ---NH_2 , o un grupo de alquilo conto-

niendo de 1 a 8 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes y cuando se hallan presentes mas de dos grupos R_3 y R_4 , dos por lo menos son $-NH_2$ y/o $-OH$;

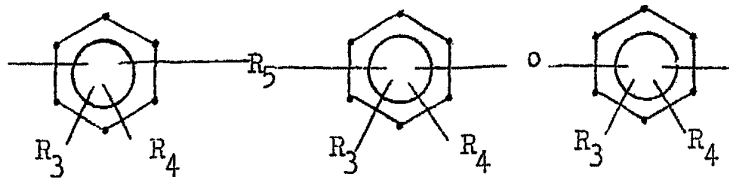
5. x es un número entero comprendido entre 1 y 20 e
y es un número entero comprendido entre 0 y 20.

Quando se utiliza un compuesto trifuncional, como los benenos trihidroxílicos, por ejemplo, se obtendrán luego cadenas ramificadas produciendo así una amina poliarmática ramificada.

10.



15. en la que A y B son



20.

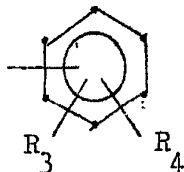
en donde

R_3 , R_4 y R_5 tienen el significado expuesto en la fórmula (A) y

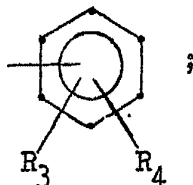
A y B pueden ser iguales o diferentes y cada unidad respectiva puede ser igual o diferente

25.

R_1 es $-H$, $-OH$, $-NH_2$ o

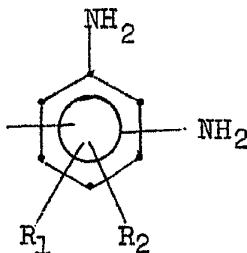


R_2 es -H, -OH, o



5. x es un número entero comprendido entre 1 y 4; e
y es un número entero comprendido entre 1 y 15.

Los compuestos generalmente útiles en la obtención de las aminas poliaromáticas utilizadas en el presente invento son (a) los poliamino-bencenos que tienen la fórmula

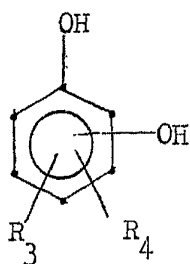


15.

en la que

- R_1 es -H, -NH₂, -OH o un grupo alquílico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono, y
 R_2 es -H, halógeno, o un grupo alquílico tal como se ha definido para R_1 , como por ejemplo, orto, meta y para-fenileno-diaminas; diamino-toluenos, diamino-xilenos; etil, propil, butil y pentil di- y tri-amino-bencenos; y similares; siendo los compuestos más preferidos aquellos en donde R_1 es -H y R_2 es -H, metilo o etilo;
- 20.
- 25.

(b) los fenoles polihídricos que tienen la fórmula



5.

en la que

R_3 es $-H$, $-NH_2$, $-OH$ o un grupo alquílico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono y

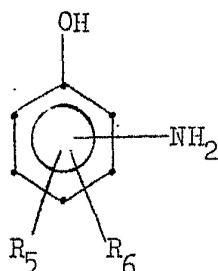
10.

R_4 es $-H$, $-OH$, halógeno, o un grupo alquílico tal como se ha definido para R_3 , por ejemplo, catecol, resorcinol, cloro-resorcinol, hidroquinona, floroglucinol, pirogalol, etc.; dihidroxi-toluenos y xilenos; trihidroxi-toluenos y xilenos; etil, propil, butil y pentil di- y trihidroxi-bencenos; y similares, siendo los compuestos más preferidos aquellos en donde R_3 es $-H$ y R_4 es $-H$ o $-OH$;

15.

20.

(c) los aminofenoles y los aminofenoles alquíl-substituidos que tienen la fórmula



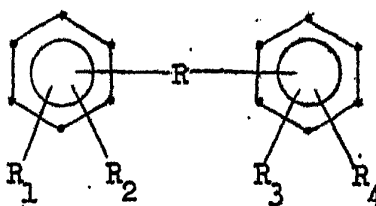
25.

en la que

R_5 es $-H$, $-NH_2$, $-OH$ o un grupo alquílico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono y

5. R_6 es -H, $-NH_2$, halógeno o un grupo alquili-
co como se ha definido pueden ser iguales
o diferentes, para R_5 tales como, por ejem-
plo, orto, meta y para-aminofenoles; dia-
mino- y triamino-fenoles; metilo; otil,
propil, butil y pentil amino y diamino-
fenoles; y similares, siendo los compuestos
más preferidos aquellos en donde R^5 es -H
y R_6 es -H o $-NH_2$; y

10. (d) difenilaminas, difenilaminas alquil-substituidas
y otros compuestos que tengan la fórmula



15. en la que
R es $\begin{matrix} H \\ | \\ -N- \end{matrix}$ o un grupo alquílico de cadena lineal
o ramificada conteniendo de 1 a 5 átomos de
carbono y

20. R_1, R_2, R_3 y R_4 pueden ser, cada uno, -H, $-NH_2$,
-OH, halógeno o un grupo alquílico conte-
niendo de 1 a 8 átomos de carbono y dos,
por lo menos, son $-NH_2$, -OH o uno de cada,
tal como, por ejemplo, bis-fenol A y simi-
lares, siendo los compuestos mas preferidos
aquellos en donde R_1 y R_4 son -OH o $-NH_2$ y
 R_2 y R_3 son -H.

25. El halógeno en las fórmulas anteriores

puede ser cloro, bromo, yodo o flúor. La presencia de los átomos de halógeno no afecta la solubilidad de las aminas poliaromáticas en los disolventes orgánicos.

5. Cuando se hacen reaccionar dos o mas de los anteriores compuestos aromáticos entre sí, por medio de una reacción de condensación, uno, por lo menos, de los compuestos puede contener un grupo amínico y en el caso de que estén implicados en la reacción mas de dos compuestos, se prefiere que dos, por lo menos, de dichos compuestos contengan un grupo amínico.
10. Por ejemplo, las aminas poliaromáticas útiles son las formadas condensando entre sí m-fenilendiamina, resorcinol y p-aminofenol, así como condensando entre sí m-fenilendiaminas, resorcinol, floroglucinol y m-amino-fenol, etc.
- 15.

- El peso molecular o grado de condensación de la amina poliaromática depende de la relación en que se combinen los reactivos, cuando se utilice mas de un compuesto, el tiempo y temperatura de calentamiento, y la concentración del catalizador. Cuando se autoconden-
20. dense cualquiera de los compuestos antes indicados, será también importante para regular el peso molecular final el tiempo y la temperatura de calentamiento y el tipo de concentración. Además, el peso molecular
25. puede regularse utilizando pequeñas cantidades de compuestos mono funcionales. Por ejemplo, pueden utilizarse pequeñas cantidades de monoamina aromática o un fenol para cubrir la polimerización y controlar, por tanto, el peso molecular. Las aminas poliaromáticas

- que tienen un peso molecular superior a alrededor de 250 son satisfactorias para utilizarse en el presente invento. El límite superior del peso molecular variará según sea el compuesto o compuestos particulares utilizados en la obtención de la amina poliaromática. Bastará decir que el compuesto particular deberá tener un peso molecular tal que sea elaborable y soluble en un disolvente orgánico de modo que pueda aplicarse fácilmente a las superficies internas del reactor. Se ha descubierto que se prefieren las aminas poliaromáticas que tienen un peso molecular comprendido entre alrededor de 250 y alrededor de 2000.
- 5.
- 10.

- Si bien todas las aminas poliaromáticas anteriormente descritas son útiles para llevar a cabo el presente invento, las aminas poliaromáticas particularmente útiles son aquellas que se obtienen cuando se hace reaccionar una diamina aromática con un fenol polihídrico. Normalmente estos compuestos se hacen reaccionar entre sí en cantidades aproximadamente equimoleculares. Sin embargo, puede utilizarse un exceso de la diamina o del fenol. La única diferencia estriba en que cuando se utiliza un exceso del fenol polihídrico se obtienen aminas poliaromáticas que tienen un punto de ablandamiento algo superior al de las obtenidas en presencia de un exceso de diamina aromática.
- 15.
- 20.
- 25.
- Si bien algunas de las aminas poliaromáticas utilizadas en el presente invento no tienen un punto de ablandamiento definido se ha encontrado que entre las aminas poliaromáticas las mas satisfactorias son las que tienen

un punto de ablandamiento comprendido entre alrededor de 65°C y alrededor de 175°C.

- El punto de ablandamiento de la amina poliaromática, tal como aquí se utiliza, se determina como sigue: se funde y vierte la amina poliaromática en un molde de aluminio dividido para obtener un cubo de media pulgada de lado. Se enfria el molde, se separa el cubo de éste y se deja enfriar por completo. Luego se une el cubo a un bulbo de termómetro, calentando el bulbo hasta una temperatura en exceso del punto de ablandamiento previsto, dejándolo luego en el lateral del cubo y enfriándose a continuación a 35°C. Se inserta el termómetro con el cubo unido en un baño de mercurio que se ha calentado previamente a 35°C. La inserción se efectúa de modo que la cara lateral superior del cubo se encuentre una pulgada por debajo de la superficie de mercurio. Luego se calienta el baño de mercurio a una velocidad de 4°C por minuto. El punto de ablandamiento se determina como la temperatura a la que, cuando se desplaza hacia arriba el cubo éste rompe la superficie del mercurio. Debe hacerse constar que el cubo debe arrastrarse sobre el termómetro y no desprenderse de éste. Esto se realiza controlando con cuidado la velocidad de elevación de la temperatura del baño de mercurio.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

De nuevo se reitera que muchas aminas poliaromáticas útiles en la práctica del presente invento no tienen puntos de ablandamiento definidos pero son materiales viscosos y flúidos, sólidos normal-

mente a la temperatura del ambiente. Sin embargo, cuando estas aminas poliaromáticas se disuelven en un disolvente orgánico y se depositan sobre las superficies del reactor dejan sobre éstas una película o revestimiento monomérico y acuoin soluble con la separación del disolvente, cumpliendo así los objetivos del invento.

Hasta ahora se ha indicado que cuando cualquiera de los compuestos antes referidos se autocondensa, o se hace reaccionar con uno o mas de otros compuestos, se utiliza un catalizador de ácido. Se ha encontrado que el HCl es el catalizador mas efectivo. Sin embargo, pueden emplearse también otros catalizadores útiles, tales como, por ejemplo, ácido metansulfónico, ácido bencensulfónico, ácido sulfanílico, ácido fosfórico, yodo, ácido bencen-disulfónico, bromuro de hidrógeno (HBr), yoduro de hidrógeno (HI), cloruro de aluminio y similares. La concentración del catalizador variará según sea el que se utilice en particular. Sin embargo, se ha encontrado que es satisfactoria una concentración de catalizador comprendida entre alrededor de 0,005 mol y alrededor de 0,20 mol por mol del compuesto que se autocondensa, o por mol del compuesto amínico cuando se hacen reaccionar uno o más compuestos. En cualquier caso, la cantidad de catalizador empleada no es crítica.

La temperatura de la reacción de los compuestos, ya sean solos o con otros, variará según el tiempo de la reacción y el peso molecular deseado en el producto

- final. Por ejemplo, pueden calentarse los ingredientes de la reacción hasta 315°C de forma rápida y mantenerlos luego a dicha temperatura durante varios periodos de tiempo. Asimismo los ingredientes de la reacción pueden
5. calentarse a diversas temperaturas por encima de 300°C. y enfriarse inmediatamente. Cuando se utiliza este último procedimiento el tiempo de reacción se define como de 0 horas. Por consiguiente, la temperatura de la reacción variará entre alrededor de 250°C y alrededor de 360°C
10. y el tiempo de la reacción variará entre alrededor de 0 horas y alrededor de 3 horas. La gama preferida de la temperatura de reacción está comprendida entre 275°C y 330°C y el tiempo de la reacción entre 0 horas y 1 hora. Se entenderá, evidentemente, que el tiempo particular y temperatura elegidos dependerá del
15. catalizador utilizado y del peso molecular final de la amina poliaromática deseada.

- La solución de revestimiento de amina poli-
20. aromática se obtiene siguiendo métodos convencionales, utilizando calentamiento y agitación cuando sea necesario. La amina poliaromática se disuelve en un disolvente orgánico apropiado o en una combinación de disolventes como, por ejemplo, dos o mas disolventes orgánicos o un disolvente orgánico mezclado con un material inorgánico
25. tal como agua, para obtener una solución con una viscosidad tal que pueda pulverizarse o aplicarse con pincel sobre las superficies del reactor, como es el caso de la pintura o barniz. Por lo general es satisfactoria una solución de revestimiento con un contenido de

- sólidos comprendido entre alrededor de 0,10% y alrededor de 10,0% en peso. Sin embargo, el contenido de sólidos depende del peso molecular de la amina poliaromática. Es decir, el contenido de sólidos podría en ciertos casos ser superior al 10,0% o inferior al 0,10% en peso. Además, si se desea, pueden utilizarse aditivos en el revestimiento tal como plastificantes, colorantes, estabilizadores, lubricantes, rellenos, o pigmentos, y similares. Evidentemente, cuando se utilizan aditivos se lleva a cabo un ajuste apropiado del contenido de sólidos de la solución de revestimiento. Para obtener los revestimientos del presente invento pueden utilizarse muchos disolventes orgánicos conocidos según sea la amina poliaromática utilizada. Como ejemplos de estos disolventes pueden citarse el alcohol metílico, alcohol etílico, Cellosolve (éster monoetilico de etilenglicol), tetrahidrofurano conteniendo 10% de agua, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, metilamina, etilamina, butilamina, dibutilamina, ciclohexilamina, dietilentriamina, acetona, etilenglicol y similares.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Después de la aplicación del revestimiento a las superficies que han de protegerse, el revestimiento o la amina poliaromática se seca o cura evaporando el disolvente. Con disolventes muy volátiles, como el metanol, es meramente suficiente insuflar aire a través del recipiente de reacción para eliminar el disolvente o los vapores. Con disolventes de punto de ebullición superior, tal como dimetilformamida, puede ser necesario calentar la pared del recipiente de reacción mientras
- 25.

so insufla aire a través del recipiente, o evacuar el recipiente, para eliminar el disolvente del revestimiento. Asimismo, el calentamiento del revestimiento puede llevarse a cabo con el empleo de calefactores dispuestos en el interior del reactor o mediante calefacción radiante.

Debido a que el revestimiento o amina poli-aromática debe ser insoluble en la mezcla reaccional, ésta debe ser insoluble en agua y cloruro de vinilo y/o otro monómero o monómeros presentes en la mezcla reaccional. Las aminas poliaromáticas del presente invento son insolubles en agua y tienen una solubilidad muy reducida, cuando no nula, en cloruro de vinilo y otros monómeros útiles en la formación de polímeros y copolímeros, disminuyendo la solubilidad cuando aumenta el peso molecular o el punto de ablandamiento. También es necesario que el revestimiento permanezca sustancialmente inalterado química y físicamente en presencia de los componentes de la reacción, o sea, debe ser sustancialmente inerte bajo las condiciones de la reacción.

Tal como se ha indicado previamente, el revestimiento puede aplicarse a las superficies interiores del recipiente de reacción de cualquier modo convencional, tal como mediante rociado, pintado, inmersión, inundación y similares. El pintado se ha encontrado que resulta eficaz ya que asegura la completa cobertura de todas las superficies. Debe evitarse que quede algún área sin cubrir, tal como poros, etc.,

ya que estas áreas expuestas constituirán puntos para la formación de polímero. Cuando se desea puede utilizarse mas de una aplicación o capa del revestimiento.

5. En muchos casos, según sea el estado de la superficie que ha de revestirse son deseables varias capas ya que con ello se asegura la completa cubrición. A este respecto debe hacerse constar que para obtener los mejores resultados la superficie que se reviste debe encontrarse tan limpia y lisa como sea posible. En el caso de superficies metálicas resulta satisfactoria la limpieza por ataque químico.

15. La cantidad de revestimiento aplicado o su grosor no es particularmente crítico. Sin embargo, por razones de economía debe aplicarse un revestimiento tal fino como sea posible a las superficies que han de protegerse, pero asegurando una cubrición completa. De nuevo debe tenerse en cuenta que además de revestirse las superficies interiores o paredes del recipiente de reacción, deberán revestirse también todas las demás partes tales como deflectores, árbol del agitador, palotas, serpentines calefactores, sondas de temperatura y similares. Bastará decir que debe utilizarse una cantidad suficiente de revestimiento para obtener una película continua sobre todas las superficies internas del recipiente de reacción sin que queden áreas de dichas superficies sin protección.

Después de la aplicación y curado o secado del revestimiento sobre las superficies internas del recipiente de reacción, la reacción que deba llevarse a

- cabo en el equipo puede comenzar inmediatamente, no requiriéndose modificaciones particulares de las técnicas de elaboración por la presencia del revestimiento. Por otra parte, la utilización del recipiente de reacción revestido interiormente del presente invento no afecta adversamente la estabilidad térmica u otras propiedades físicas y químicas de los polímeros en ésta producidos. Evidentemente deberá tomarse cuidado en evitar el contacto físico rudo con las superficies revestidas ya que puede dañarse la película con dichos contactos.

- Si bien el presente invento se ilustra de forma concreta a continuación con respecto a la polimerización de suspensión de cloruro de vinilo debe entenderse que el aparato y procedimiento pueden aplicarse también en la polimerización de dispersión, emulsión o suspensión de cualquier monómero o monómeros polimerizables otilonicamente insaturados en donde tenga lugar la formación de polímero indeseable.
- Ejemplos de estos monómeros son otros haluros de vinilo y haluros de vinilideno, tal como bromuro de vinilo, cloruro de vinilideno, etc.; monómeros de vinilideno con, por lo menos, una agrupación terminal $CH_2=C$, tal como ésteres de ácido acrílico, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de octilo, acrilato de cianoetilo y similares; acetato de vinilo; ésteres de ácido metacrílico tal como metacrilato de metilo, metacrilato de butilo y similares; estireno y derivados de estireno

incluyendo alfa-metil-estireno, vinil-tolueno, coloro-
estireno; vinil-naftaleno; diolefinas incluyendo buta-
dieno, isopreno, cloropreno y similares; y mezclas de
5. de vinilideno copolimerizables con éstos; y otros mo-
nómeros de vinilideno de estos tipos conocidos por los
expertos en el arte.

Sin embargo, el presente invento es parti-
cularmente aplicable a la polimerización de suspensión
10. de cloruro de vinilo, ya sea solo o en mezcla con uno
o mas de otros monómeros de vinilideno que posean, por
lo menos, una agrupación terminal $\text{CH}_2=\text{C}$, copolimeri-
zable con éstos en cantidades tan elevadas como de alre-
dedor del 80%, o mas en peso, basado en el peso de la
15. mezcla monomérica, ya que aquí es un problema particular-
mente desfavorable la formación de polímero en el reci-
piente de reacción.

En el presente invento el procedimiento
de polimerización se lleva a cabo, normalmente, a una
20. temperatura comprendida en la gama de alrededor de
0°C y alrededor de 100°C, según sea el monómero o
monómeros particulares que se polimericen. Sin embargo,
se prefiere utilizar temperaturas comprendidas entre
alrededor de 40°C y alrededor de 70°C, ya que a estas
25. temperaturas se producen polímeros que tienen las pro-
piedades mas ventajosas. El tiempo de la reacción de
polimerización variará normalmente entre alrededor de
2 y alrededor de 15 horas.

El procedimiento de polimerización puede

- llevarse a cabo a presiones autógenas, si bien pueden utilizarse presiones superatmosféricas de hasta 10 atmósferas o mas con alguna ventaja con los monómeros mas volátiles. Las presiones superatmosféricas también pueden utilizarse con aquellos monómeros que tienen la volatilidad requerida a las temperaturas de reacción que permiten el enfriamiento de reflujo de la mezcla reaccional.

10. Con el fin de definir con mayor claridad el presente invento se ofrecen los ejemplos específicos siguientes. Sin embargo, deberá entenderse que su finalidad es únicamente ilustrativa y no suponen limitación del invento.

15. En los ejemplos todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se exprese de otro modo.

EJEMPLO I

20. En este ejemplo se hizo reaccionar m-fenilendiamina (m-PDA) con resorcinol (R) en una relación molar de m-PDA/R de 1,2 en un recipiente de reacción de vidrio en presencia de 0,10 mol de HCl por mol de m-PDA como catalizador. La temperatura de la mezcla reaccional se elevó hasta 305°C y luego se enfrió inmediatamente. Ello ascendió a 0,0 horas a la temperatura máxima. La amina poliaromática resultante presentó un punto de ablandamiento de 92°C.
25. Luego se disolvió la amina poliaromática en Cellosolve, lo que dió un 0,5 % en peso de solución de revestimiento. Las superficies internas de un reactor de polimerización se revistieron por pintado con la solución mediante

una almohadilla absorbente y mediante secado por calor.

Al recipiente de reacción revestido interiormente se adicionó la fórmula siguiente:

| | | |
|-----|---|--------------|
| | Cloruro de vinilo | 100 partes |
| 5. | Agua (desmineralizada) | 180 partes |
| | Methocel [†] | 0,06 partes |
| | 2,2'-azobis-(2,4-dimetil- valeronitrilo) | 0,075 partes |
| 10. | [†] Hidroxipropil-metil-celulosa - Dow Chemical Company | |

La reacción se llevó a cabo en la forma usual bajo un manto de nitrógeno y presión con agitación. La temperatura de polimerización fue de 56°C y se prosiguió la reacción hasta que se produjo una caída sustancial de la presión (aproximadamente 5 horas y media) lo que indicó que se había completado la reacción. A continuación se extrajo el contenido del reactor en la forma usual. Se llevó a cabo una segunda prueba en dicho reactor tal como se ha indicado antes y se extrajo el contenido, examinándose detenidamente las superficies con revestimiento interno del reactor. El revestimiento resultó intacto y esencialmente inalterado. Las superficies se clasificaron como limpias, o sea, sin partículas de cloruro de polivinilo sobre éstas.

25. Cuando se polimerizó la misma fórmula tal como se ha expuesto antes bajo las mismas condiciones en un reactor que no se había revestido interiormente se formó en las paredes una densa película de

polímero muy áspera en zonas. Así pues, el revestimiento del presente invento supera esta dificultad.

EJEMPLO II

5. En este ejemplo se siguió el procedimiento del ejemplo I para la obtención de la amina poliaromática para el revestimiento a excepción que la relación molar de m-PDA a R fué de 1,0 y la cantidad de catalizador de HCl fué de 0,10 por mol de m-PDA. La temperatura de la mezcla reaccional se elevó hasta 315° y se mantuvo durante 1 hora. La amina poliaromática resultante
10. presentó un punto de ablandamiento de 96°C. Luego se disolvió la amina poliaromática en Cellosolve, lo que dió 1,0% en peso de solución de revestimiento. Las superficies internas del reactor de polimerización se revistieron como en el ejemplo I y se utilizó la
15. misma fórmula de polimerización. Se utilizaron las mismas condiciones reaccionales y se efectuaron cuatro cargas o pruebas antes del examen de las paredes internas.

20. El revestimiento resultó esencialmente inalterado y las superficies se clasificaron como limpias con muy pocas partículas de cloruro de polivinilo sobre éstas.

EJEMPLO III

25. En este ejemplo se utilizó la amina poliaromática preparada como en el ejemplo 00. Se disolvió la amina poliaromática en dimetilformamida para obtener una solución de revestimiento del 2,0% en peso. Una mitad de las paredes internas del reactor

de polimerización se pintó con la solución de revestimiento y se secó por medio de calor. El resto de la pared interna se dejó sin revestir como testigo.

5. En la polimerización de cloruro de vinilo se utilizó la misma fórmula que la empleada en el ejemplo I. Se utilizaron las mismas condiciones de reacción y se efectuaron cinco cargas o pruebas. Después de cada prueba se examinó la pared interna con los resultados siguientes:

| 10. | <u>CPV</u> <u>Prueba Nº</u> | <u>Amina poliaromática</u> <u>Pared revestida</u> | <u>Pared sin revestir</u> <u>(Testigo)</u> |
|-----|--------------------------------|--|---|
| | 1 | Limpio | Película |
| | 2 | Limpio | Gruesa película |
| | 3 | Limpio | Revestimiento delgado uniforme de polímero |
| 15. | 4 | Unos pocos puntos de arena esparcidos | Revestimiento grueso y uniforme de polímero |
| 20. | 5 | Puntos de arena esparcidos | Revestimiento muy grueso de polímero rugoso en zonas. |

25. Puede apreciarse que el revestimiento del presente invento mejora en gran manera la situación que origina la formación de polímero.

EJEMPLO IV

En este ejemplo se llevó a cabo una determinación cuantitativa de la formación. Se utilizaron las condiciones de polimerización del ejemplo I a excepción de que la fórmula de polimerización fue

como sigue:

| | | |
|----|---|--------------|
| | Cloruro de vinilo | 100 partes |
| | Agua (desmineralizada) | 182 partes |
| | Alcohol polivinílico | 0,10 partes |
| 5. | 2,2'-azobis-(2,4-dimetil- valeronitrilo) | 0,075 parte. |

Se sumergieron en el reactor durante la polimerización dos placas de acero inoxidable de 1 1/2 pulgada por 2 1/2 pulgada por 1/4 de pulgada.

10. Una placa se revistió con el revestimiento descrito en el ejemplo III, o sea, una solución al 2% de la amina poliaromática en dimetilformamida. La otra placa quedó sin tratar y sirvió como testigo. Ambas placas se pesaron antes de la inmersión en la mezcla reaccional.
15. y se pesaron de nuevo cuando se extrajeron del reactor una vez completada la reacción de polimerización. Los resultados fueron los siguientes:

| | | |
|-----|------------------------|---------------------------------|
| | Testigo (sin revestir) | ganancia de 0,09 gramos de peso |
| | Amina poliaromática | |
| 20. | (revestida) | ganancia de 0,01 gramo de peso |

Esto demuestra la gran diferencia en la formación de polímero entre las superficies revestidas y sin revestir en los reactores de polimerización.

EJEMPLO V.

25. En este ejemplo se utilizó el producto de autocondensación de m-fenilendiamina (m-FDA). Este producto se obtuvo cargando 109 gramos de m-fenilendiamina a un matraz equipado con un condensador de reflujo y mediante calentamiento a una temperatura de 200°C.

- Luego se adicionó 0,5 gramos de catalizador de $AlCl_3$ y se elevó la temperatura a $250^{\circ}C$. Se prosiguió la reacción durante 11 horas y el NH_3 originado se recogió en un colector de agua. A continuación se
5. destiló en vacío la mezcla reaccional para separar de éste cualquier diamina sin reaccionar. Luego se disolvió la m-fenilendiamina condensada recuperada en dimetilformamida, lo que dió una solución de revestimiento de 2,0% en peso. Las superficies internas de
10. un reactor de polimerización se revistieron aplicando la solución sobre éstas con una almohadilla absorbente y secándola por medio de calor y circulación de aire.

- Al recipiente de reacción revestido se adicionó la fórmula del ejemplo I con la excepción
15. de que se utilizó 0,05 partes del catalizador (2,2'-azobis--(2,4-dimetilvaleronitrilo). Luego se llevó a cabo la reacción de polimerización en la forma descrita en el ejemplo I. Después de completada la reacción se extrajo el polímero en la forma usual, se lavaron las superficies
20. internas con agua y se llevó a cabo una segunda prueba. El mismo procedimiento se siguió en una tercera prueba. Al término de la tercera prueba se apreció que el revestimiento quedó intacto y esencialmente inalterado. El mismo número de pruebas se efectuaron en un reactor
25. sin revestir como testigo. Después de cada prueba se examinaron las superficies internas revestidas y se apreciaron los resultados siguientes:

TABLA I

| | <u>Sin revestir</u> | <u>Revestido</u> |
|-----|--------------------------------------|-------------------|
| | Después de la Ligera formación | Limpio - solo |
| | primera carga: de lámina sobre parte | un punto de for- |
| | de las superficies | mación de lámina |
| 5. | Después de la 2ª igual | igual |
| | carga: | |
| | Después de la 3ª Completamente re- | Banda de lámina |
| | carga vestido con for- | formada sobre 1/3 |
| | mación de lámina | del área superfi- |
| 10. | | cial |

A partir de estos resultados queda claramon-
te evidente la superioridad de las superficies revesti-
das sobre las superficies sin revestir.

EJEMPLO VI

15. En este ejemplo se utilizó el producto
de autocondensación del p-aminofenol (p-AP). El producto
se obtuvo cargando en un matraz de tres cuellos 109 gramos
de p-AP y 8,3 cc de HCl concentrado, estando equipado
dicho matraz con condensador. Luego se calentó el matraz
y cuando la temperatura alcanzó 169°C se adicionaron
20. lentamente 180 cc de xileno a la mezcla reaccional.
La finalidad del xileno fue la de eliminar el agua for-
mada durante la reacción de condensación como un azoo-
tropo. El calentamiento se prosiguió durante un período
25. de tres horas a un máximo de 222°C. A continuación se
enfrió la mezcla y se lavó con HCl diluido y la fase
acuosa se separó por decantación. Luego se disoció el
resto en vacío para eliminar cualquier material sin
reaccionar. Con el enfriamiento se volvió sólido el

5. producto y luego se desmenuzó hasta obtener un granulado fino, se lavó con agua y se filtró y secó. El producto final (p-aminofenol condensado) se disolvió en dimetilformamida para obtener una solución de revestimiento de 1,0% en peso. Esta solución se utilizó luego para revestir las superficies internas de un reactor de polimerización al igual que en el ejemplo V.

10. Utilizando la fórmula del ejemplo I se obtuvo un polímero en el recipiente revestido en dos cargas sucesivas utilizando un enjuagado de agua entre las cargas, como en el ejemplo V. En un reactor sin revestir se efectuaron también dos pruebas como testigo. Después de cada prueba se examinó el estado de las superficies internas revestidas, obteniéndose los resultados siguientes:

15.

TABLA II

| | <u>Sin revestir</u> | <u>Revestido</u> |
|-----|--|--|
| | Después de la 1ª carga: Ligera formación de lámina | Absolutamente limpio |
| 20. | Después de la 2ª carga: Formación de gruesa lámina | Limpio a excepción de unos pocos puntos de formación de arena. |

De nuevo resulta fácilmente evidente la superioridad de las superficies revestidas.

25. EJEMPLO VII

En este ejemplo se obtuvieron una serie de aminas poliaromáticas utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo I. Se apreciará que algunas de las aminas poliaromáticas son productos autoconden-

- sados mientras que otras son productos de reacción de dos de los compuestos aquí descritos. Las aminas poliaromáticas se obtuvieron condensando los compuestos con el empleo de calor y HCl como catalizador. Las aminas poliaromáticas se disolvieron en diversos disolventes orgánicos, tal como se indica en la tabla que sigue, y se aplicaron a las superficies internas de un reactor de polimerización, tal como en el ejemplo V. La fórmula del ejemplo VI se polimerizó en el reactor en cada caso así como en un reactor sin revestir para fines de testigo. En cada caso se polimerizaron dos cargas sin limpiar el reactor entre las cargas. Después de cada carga o prueba se examinó el estado de las superficies internas revestidas, obteniéndose los resultados siguientes:

TABLA III

| Prueba N° | Amina poliaromática | Disolvente | % de sólidos en peso | Después de 1 carga | Después de 2 cargas |
|-----------|---------------------------------|------------|----------------------|---|--|
| 1 | reactor sin revestir | - | - | Arena media 1/2 área Arena ligera 1/2 área | Arena media densa por toda la superficie |
| 2 | m-fenilendiamina/ resorcinol | MeOH | 1 | Perfectamente limpio | Pocas manchas - el resto limpio |
| 3 | m-PDA/p-amino- fenol | MeOH | 1 | Perfectamente limpio | Perfectamente limpio |
| 4 | o-PDA/catecol | MeOH | 1 | Perfectamente limpio | Perfectamente limpio |
| 5 | p-PDA/catecol | MeOH | 1 | Perfectamente limpio | Perfectamente limpio |
| 6 | p-PDA/hidroquinona | MeOH | 1 | Perfectamente limpio | Perfectamente limpio |

TABLA III (Continuación)

| Prue- ha N ^o —ca | Amina poliaromáti- ca | Disol- vente | % de sólido ga dos en peso | Después de 1 car | Después de 2 cargas |
|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------|---|--|--|
| 7 | o-PDA/hidroquinona | MeOH | 1 | Perfectamente límpio | Manchas espar- cidas 1/3 del área |
| 8 | m-PDA/bisfenol A | MeOH | 1 | Perfectamente límpio | Perfectamente límpio |
| 9 | m-PDA/floroglu- cinol | MeOH | 1 | Cubierto con li- gera formación de arena (ligeramente me- jor que el tes- tigo) | Mejor que el testigo |
| 10 | m-PDA/pirogalol | DMF | 1 | Perfectamente límpio | Límpio a excep- ción de una franja de 1" en la parte superior |
| 11 | m-PDA/catecol | DMF | 1 | Perfectamente límpio | Perfectamente límpio |
| 12 | o-PDA/resorcinol | MeOH | 1 | Perfectamente límpio | Perfectamente límpio |
| 13 | p-PDA/resorcinol | MeOH | 1 | Perfectamente límpio | Perfectamente límpio |
| 14 | Tolueno-2,4-dia- mino/resorcinol | MeOH | 1 | Perfectamente límpio | Límpio a excep- ción de una fran- ja en la parte superior |
| 15 | m-PDA autocondon- sada | MeOH | 1 | Perfectamente límpio | Límpio en la ma- yor parte lige- ra arena esparci- da |
| 16 | Tolueno-2,4-diami- no/resorcinol | MeOH | 1 | Perfectamente límpio | Completamente límpio a excep- ción de peque- ñas manchas es- casas |
| 17 | m-PDA/florogluci- nol | DMF | 1 | Franjas de are- na en la parte superior y cen- tral | Arena en franjas sobre la 1/2 del área |

TABLA III (Continuación)

| Prue ba N ^o | Amina poliaromáti ca | Disol vento | % de sólidos en peso | Después de 1 car ga | Después de 2 cargas |
|---------------------------|---|----------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 18 | m-PDA/resorci- nol/p-aminofe- nol | MeOH | 1 | Perfectamente límpio | Perfectamente límpio |

PDA - fenilendiamina

MeOH - alcohol metílico

DMF - dimetilformamida

10. De los resultados que proceden resultan eviden-
tos los resultados nuevos y sorprendentes de los diversos
revestimientos.

EJEMPLO VIII

15. La finalidad de este ejemplo fue la de
demostrar que ciertas aminas o compuestos monoméricos
de bajo peso molecular no son eficaces para evitar la
formación de polímero en las superficies internas de un
recipiente de reacción de polimerización. Al igual que
en el ejemplo IV se llevó a cabo una determinación cuan-
titativa de la formación. En cada experimento se utilizó
20. la fórmula de polimerización siguiente:

| | |
|---------------------------------------|---|
| Cloruro de vinilo | 40 libras |
| Agua (dismineralizada) | 72,8 libras |
| Metil-celulosa | 545 gramos de sol. de H ₂ O al 2% |
| Peroxidicarbonato de di-secubutilo | 5,45 gramos. |

25. Se revistieron placas de acero inoxidable
de 1 1/2 pulgadas por 2 1/2 pulgadas por 1/4 de pulgada

con una solución al 1% de diversas aminas en un disolvente orgánico, tal como se indica en la Tabla IV que sigue.

En cada caso se utilizó como testigo una placa sin revestir. Las placas se pesaron antes de la inmersión

5. en el medio de polimerización y la reacción de polimerización se llevó a cabo a 56°C bajo presión. La polimerización se prosiguió hasta que la presión descendió en 10 libras por pulgada cuadrada. Luego se extrajeron las placas, se lavaron y se secaron y luego se pesaron para determinar la ganancia en peso producida por la formación de polímero. Los datos se exponen en la tabla que sigue:
- 10.

TABLA IV

| <u>Amina</u> | <u>Disolvente</u> | <u>Ganancia de peso</u> | <u>Estado de la placa</u> |
|----------------------------|-------------------|-------------------------|---|
| Difenilamina | Alcohol metílico | 0,20 gm. | Lámina densa uniforme + formación de arena |
| | | 0,10 gm. | Un lateral casi oxento de lámina Otro lateral - ligera lámina + arena ligera |
| Trietilamina sin revestir | Alcohol metílico | 0,06 gm. | Ligera lámina + ligera arena sobre toda la superficie |
| | | 0,09 gm. | Ligera lámina + ligera arena sobre toda la superficie |
| Trifenilamina sin revestir | Acetona | 0,08 gm. | Ligera lámina + ligera arena sobre toda la superficie |
| | | 0,09 gm. | Ligera lámina + ligera arena sobre toda la superficie |

De los datos antes expuestos puede apreciarse fácilmente que algunas aminas no impiden la formación. Si bien la difenilamina muestra cierto efecto, ello pone de manifiesto que los materiales de bajo peso molecular no desempeñan el cometido.

EJEMPLO IX

- En este ejemplo se utilizó el producto de condensación de m-fenilendiamina (m-PDA) y 4-clororesorcinol. El producto se obtuvo cargando un matraz de tres cuellos,
5. equipado con condensador de reflujo y agitador, con 16,2 gramos de m-fenilendiamina y 21,7 gramos de 4-clororesorcinol. La relación de los ingredientes fue equimolar. Luego se adicionó 1,3 cc de catalizador de HCl y se calentó el contenido hasta 275°C con agitación
10. y se mantuvo a esta temperatura durante media hora. Luego se separó el producto y se disolvió en alcohol metílico, lo que dió una solución de revestimiento del 1% en peso. Las superficies internas de un reactor de polimerización se revistieron con dicha solución
15. aplicándola con pincel o con una almohadilla absorbente y secándola con calor y aire circulante.

Al recipiente de reacción revestido se adicionó la fórmula siguiente:

| | | |
|-----|---|---------------|
| | Cloruro de vinilo | 80 libras |
| 20. | Agua (desmineralizada) | 144 libras |
| | Metil-celulosa | 0,048 libras |
| | Peroxidicarbonato de di-butilo secundario | 0,024 libras. |

- La reacción se llevó a cabo en la forma
25. usual bajo un manto de nitrógeno con presión y agitación. La temperatura se mantuvo a 56°C y se prosiguió la reacción hasta que se produjo una caída sustancial de la presión indicativa de que se había completado la reacción. Después que se extrajo el contenido del reac-

tor en la forma usual se examinaron las superficies internas y se hallaron absolutamente limpias de formación de polímero. En dicho reactor se llevó a cabo una segunda prueba como se ha expuesto antes, se extrajo el contenido y se examinaron las superficies. De nuevo las superficies quedaron absolutamente limpias de formación de polímero.

5. Cuando la misma fórmula, tal como se ha indicado anteriormente, se polimerizó bajo las mismas condiciones en un reactor sin revestir, después de la primera carga se produjo un ligero ompañado en las superficies internas y después de la segunda carga dichas superficies se cubrieron con una ligera formación de lámina. Puede apreciarse que el revestimiento elimina el problema de la formación.

10. El revestimiento de las superficies internas de un recipiente de polimerización o reactor de polimerización de conformidad con el presente invento reduce sustancialmente la formación de polímero y de ello resulta una mayor producción durante una unidad de tiempo. En aquellos casos en donde se acumula un poco de polímero en las superficies internas, éste no es del tipo duro y áspero de difícil eliminación y se elimina fácilmente enjugando dichas superficies con agua, tal como mediante chorro de manguera, sin que sea necesario utilizar los métodos difíciles y engorrosos que son actualmnte necesarios en el arte.

15. Como mas importante, el presente invento faculta producir múltiples partidas de polímeros en

- un reactor sin tener que abrirlo entre las cargas. En el caso de polimerización o copolimerización de cloruro de vinilo, esto reduce en gran manera las partes por millón de cloruro de vinilo en la atmósfera de la instalación facilitando así el que un productor de CPV reuna las nuevas normas del gobierno con respecto al cloruro de vinilo. Además, con la reducción de la formación de polímero se producen polímeros de superior calidad. Otras numerosas ventajas del presente invento resultarán evidentes para los expertos en el arte.
- 5.
- 10.

- Si bien el presente invento se ha descrito por lo que respecta a modalidades específicas, ciertas modificaciones y equivalentes resultarán evidentes para los expertos en el arte y deberán considerarse incluidas en el alcance del presente invento, que queda limitado únicamente por el alcance razonable de las reivindicaciones adjuntas.
- 15.

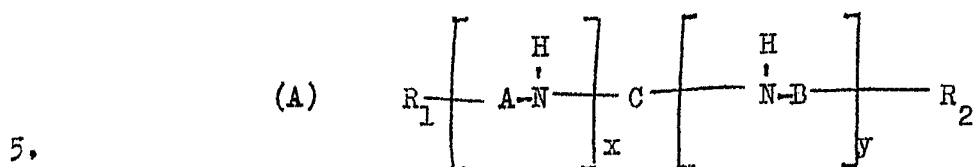
= . =

REIVINDICACIONES

20. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente USA serial nº 566.086 del 8 de Abril de 1975.

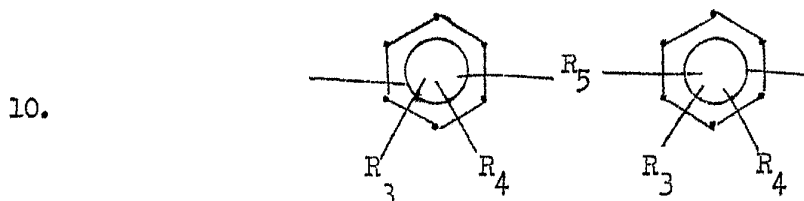
1. Un procedimiento para revestir interiormente un recipiente de reacción de polimerización apto para eliminar sustancialmente la formación de polímeros en la superficie interna del citado recipiente caracterizado por aplicar a dicha superficie del revestimiento constituido por un amina poliaromática de cadena lineal o ramificada
- 25.

con un peso molecular superior a alrededor de 250 disuelta en un disolvente orgánico, presentando dicha amina poli aromática la estructura



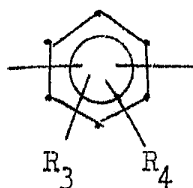
en la que

A, B y C son



en donde

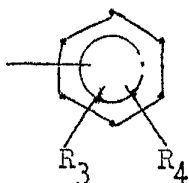
15. R^5 es $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$ o un grupo alquilénico o alquilidénico de cadena lineal o ramificada conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono, o



y en la que

A, B y C pueden ser iguales o diferentes y cada unidad repetitiva puede ser igual o diferente;

R_1 y R_2 son $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ o



y pueden ser iguales o diferentes;

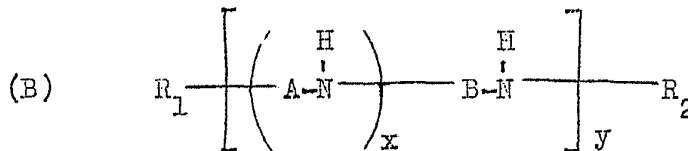
5. R_3 es -H, halógeno o un grupo alquílico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes;

R_4 es -H, -OH, -NH₂ o un grupo alquílico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes,

10. y cuando se hallan presentes mas de dos grupos R_3 y R_4 , dos, por lo menos, son -NH₂ u -OH o uno de cada;

x es un número entero de 1 a 20; e

15. y es un número entero de 0 a 20; y



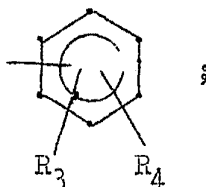
en la que

20. A y B tienen el mismo significado que en (A);

R_1 , R_3 , R_4 y R_5 tienen el mismo significado que en (A);

R_2 es -H, -OH o

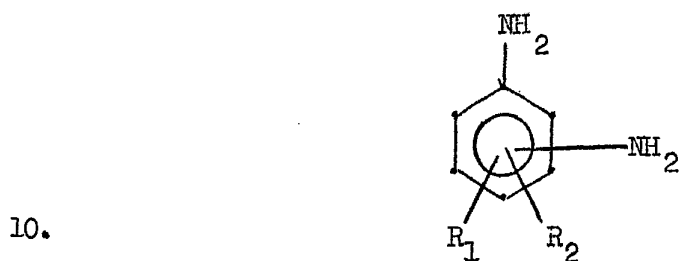
25.



x es un número entero de 1 a 4; e

y es un número entero de 1 a 15,

5. 2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la amina poliaromática es el producto de la reacción de un poliamino-benceno que tiene la fórmula

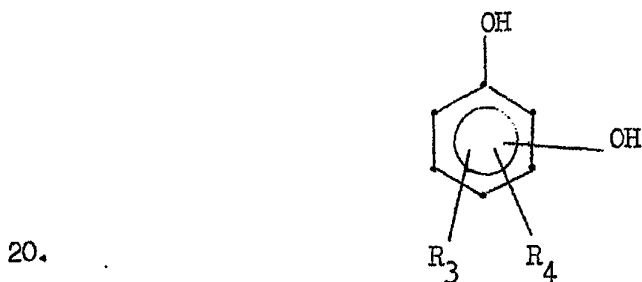


en la que

R_1 es -H, $-NH_2$, -OH o un grupo alquílico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono; y

15. R_2 es -H, halógeno o un grupo alquílico tal como se ha definido para R_1 ,

y un fenol polihidrico que tiene la fórmula



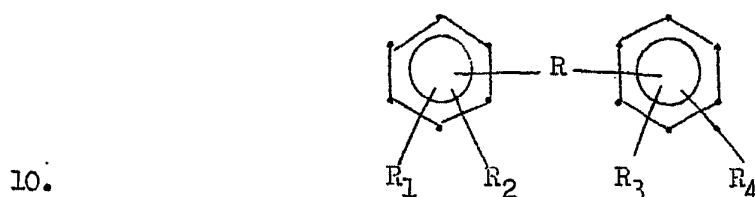
en la que

R_3 es -H, $-NH_2$, -OH o un grupo alquílico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono; y

25. R_4 es -H, halógeno o un grupo alquílico tal como se ha definido para R_3 .

3. Un procedimiento, de conformidad con la

- reivindicación 1, caracterizado porque la amina poliaromática es el producto de reacción del citado poliaminobenceno que tiene la fórmula dada en la reivindicación 2 y un compuesto elegido de difenilaminas, difenilaminas alquil sustituidas u otros compuestos, todos ellos presentando la fórmula
- 5.



en la que

R es $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ -\text{N}- \end{matrix}$ o un grupo alquílico de cadena lineal o ramificada conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono; y

15. R₁, R₂, R₃ y R₄ pueden ser, cada uno, -H, -NH₂, -OH, halógeno o un grupo alquílico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono y por lo menos 2 de estos son -NH₂ u -OH o uno de cada.

4. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la amina poliaromática es el producto de reacción del citado poliaminobenceno dado en la reivindicación 2 y un aminofenol o un aminofenol alquil sustituido que tiene la fórmula
- 20.



en la que

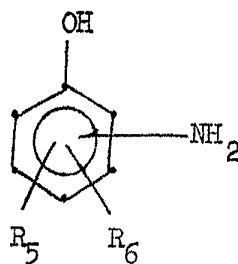
R_5 es -H, $-NH_2$, -OH o un grupo alquílico conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono; y

R_6 es -H, $-NH_2$, halógeno o un grupo alquílico tal como se ha definido para R_5 .

5.

5. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la amina poli aromática es el producto de reacción de un aminofenol o un aminofenol alquil sustituido que tiene la fórmula

10.



15.

en la que

R_5 es -H, $-NH_2$, -OH o un grupo alquílico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono; y

R_6 es -H, $-NH_2$, halógeno o un grupo alquílico tal como se ha definido para R_5 ;

20.

y un compuesto elegido de difenilaminas, difenilaminas alquil sustituidas y otros compuestos, presentando todos ellos la fórmula dada en la reivindicación 3.

25.

6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la amina poli aromática es el producto de reacción de un fenol polihídrico que tiene la fórmula definida en la reivindicación 2 y un compuesto elegido entre difenilaminas, y difenilaminas alquil sustituidas y otros compuestos todos ellos presentando la fórmula definida en la reivindicación 3.

7. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización el revestimiento contiene de alrededor de 0,10% a alrededor del 10,0% en peso de la amina poliaromática.
5. 8. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el citado disolvente orgánico es dimetilformamida.
9. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el citado disolvente orgánico es el éter monoetílico de etilenglicol.
10. 10. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el citado disolvente orgánico es alcohol metílico.
11. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la citada amina poliaromática tiene un peso molecular comprendido entre alrededor de 250 y alrededor de 2000.
15. 12. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la citada amina poliaromática es un producto de auto-condensación de cualquiera de los compuestos elegidos entre poliamino-bencenos, aminofenoles, aminofenoles alquil-substituidos, difenilaminas y difenilaminas alquil substituidas, presentando cualquiera de dichos compuestos un átomo de halógeno enlazado.
20. 25. 13. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la citada amina poliaromática es el producto de la reacción de condensación de mas de dos de los compuestos elegidos entre poliaminoben-

cenos, fenoles polihídricos, aminofenoles, aminofenoles alquil substituidos, difenilaminas, y difenilaminas alquil substituidas, y porque cualquiera de dichos compuestos presenta un átomo de halógeno enlazado.

5. 14. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la citada amina poliaromática es el producto de reacción de m-fenilendiamina y resorcinol.

10. 15. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 18, caracterizado porque la citada amina poliaromática es el producto de reacción de m-fenilendiamina y bisfenol A.

15. 16. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la citada amina poliaromática es el producto de reacción de o-fenilendiamina y resorcinol.

17. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la citada amina poliaromática es p-aminofenol auto-condensado.

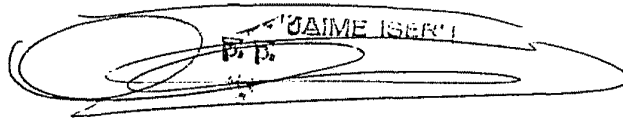
20. 18. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la citada amina poliaromática es p-fenilendiamina auto-condensada.

19. Un procedimiento para revestir interiormente un recipiente de reacción de polimerización.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 44 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 2 de Agosto 1975

p.a.

A large, stylized handwritten signature in black ink, enclosed within a hand-drawn oval border. The signature is written in capital letters and appears to read 'JAIME ISERN'.

Ministerio de Urbanismo y Obras