

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	A 1
	21	44 1927	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		20 OCT 1975	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 49-124096	28-10-1974	Japon.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

Método para la polimerización a granel de monómero de cloruro de vinilo.

71 SOLICITANTE (S)

SHIN-ETSU CHEMICAL CO, LTD. (sociedad japonesa).

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

TOKYO (JAPON) 6-1, Otemachi- 2-chome Chiyoda-ku.

72 INVENTOR (ES)

1.- Kinya OGAWA. 4.- Satoshi KUWATA.
2.- Kazuhiko KURIMOTO. (los cuatro de nacionalidad japonesa).
3.- Yoshitsugu EGUCHI.

73 TITULAR (ES)

SHIN-ETSU CHEMICAL CO, LTD. (sociedad japonesa).

74 REPRESENTANTE

D. CARLOS ROEB UNGEHEUER.

1 Monómero de cloruro de vinilo o una mezcla del mis-
mo con un monómero o varios monómeros copolimerizables se po-
limerizan a granel, de modo que la deposición de escama de po-
límico sobre las paredes internas del recipiente de polimeri-
5 zación y otras superficies en contacto con el monómero o los
monómeros, pueda reducirse grandemente revistiéndolas con és-
teres fosfóricos, ésteres polifosfóricos o sus sales de metal
de álcali antes de comenzarse la polimerización, Se simplifi-
10 can mucho las operaciones de limpieza después de cada lote de
polimerización.

Este invento se relaciona con un método mejorado pa-
ra la polimerización a granel de monómero de cloruro de vini-
15 lo o una mezcla del mismo con uno o varios monómeros copolime-
rizables, conteniendo cloruro de vinilo como su componente -
principal.

En la polimerización a granel de monómero de cloru-
ro de vinilo, o su mezcla, con uno o varios monómeros copoli-
20 merizables, es usual que la escama o incrustación de polímico
se deposite sobre las paredes internas de un recipiente de po-
limerización, las aspás de un agitador y otras superficies en
contacto con el monómero o los monómeros. Como resultado de -
25 esto, tiene que efectuarse mucho trabajo y perderse tiempo en
trabajos de limpieza dentro del recipiente de polimerización
a intervalos de los lotes de polimerización y la eficacia de
la producción tiende a disminuir, debido a la reducción de la

30

1 transferencia de calor en el recipiente de polimerización, -
mientras que es posible que cualquier incrustación desprendi-
da, entre dentro del producto polímero resultante para indu-
cir la rebaja de su calidad.

5 Bajo estas circunstancias, se han hecho intentos pa-
ra reducir la formación de incrustación de polímero en la po-
limerización a granel de cloruro de vinilo y otros monómeros
de vinilo, por ejemplo, por el uso de un agitador teniendo ag-
10 pas con diseños mejorados, pero no se han obtenido resultados
satisfactorios.

OBJETOS DEL INVENTO

15 Por lo tanto, es un objeto del presente invento pro-
curar un método para polimerizar a granel monómero de cloruro
de vinilo o su mezcla con uno o varios monómeros copolimeriza-
bles por los que puede disminuirse grandemente la deposición
de incrustación de polímero sobre las paredes internas de un
20 recipiente de polimerización, las aspás de un agitador y otras
superficies en contacto con el monómero o los monómeros, y -
cualesquiera incrustación de polímero depositada puede elimi-
narse fácilmente lavando con agua.

25 Es otro objeto del presente invento procurar el mé-
todo de polimerización a granel o copolimerización en que se
mejora la eficacia de la producción y puede evitarse el des-
censo de la calidad del producto polímero.

1

RESUMEN DEL INVENTO

5

10

Los objetos arriba citados del presente invento se consiguen, hablando en general, por un método para la polimerización a granel de monómero de cloruro de vinilo o una de sus mezclas con uno o varios monómeros copolimerizables, que comprende las operaciones de revestir las paredes de un recipiente de polimerización y otras superficies, que entren en contacto con el monómero o los monómeros, antes de la polimerización, por lo menos con un compuesto fosfórico seleccionado del grupo consistente en ésteres fosfóricos, ésteres polifosfóricos y sus sales de metal de álcali.

15

DESCRIPCION DETALADA DEL INVENTO

20

Los ésteres fosfóricos y polifosfóricos, útiles como material revestidor de acuerdo con el presente invento, incluyen mono, di- tri- o poliésteres de ácido fosfórico, ácido pirofosfóricos, ácido trifosfórico, ácido trimetafosfórico, ácido tetrametafosfórico y ácido hexametafosfórico, y las sales de metal de álcali de los ésteres fosfóricos o polifosfóricos incluyen sales de litio, sodio y potasio de los ésteres parciales de los arriba mencionados ácidos fosfóricos y polifosfóricos.

25

30

Los alcoholes, para formar ésteres con los arriba mencionados ácidos fosfóricos y polifosfóricos, incluyen alcoholes monovalentes, alcoholes polivalentes y ciertos derivados de los mismos. Pueden citarse como ejemplos de alcoholes

1 monovalentes, alcoholes alifáticos saturados, tales como metil
alcohol, etil alcohol y t-butil alcohol, alcoholes alifáticos
insaturados, tales como, alil alcohol y crotil alcohol, alco-
holes alicíclicos, tales como ciclopentanol y ciclohexanol, -
5 alcoholes aromáticos, tales como bencil alcohol y cinamil al-
cohol, alcoholes heterocíclicos, tales como furfuril alcohol
y monoésteres de polioxietilenoglicoles expresados por la fór-
mula general $R(OC_2H_4)_n OH$, donde R es un grupo de hidrocarburo
10 monovalente y n es un número entero positivo.

Los alcoholes polivalentes para formar ésteres pue-
den ser, por ejemplo, alcoholes divalentes, tales como etile-
noglicol, alcoholes trivalentes, tales como glicerina, y alco-
15 holes polivalentes y sus derivados, tales como 1,4-sorbitano,
1,4,3,6-sorburo, sorbitol, manitol y aductos de polioxietile-
no de alcoholes polivalentes, por ejemplo, polioxietileno sor-
bitol.

Además, los ésteres fosfóricos y polifosfóricos pa-
20 ra formar sales de metal de álcali, con metales de álcali, ta-
les como litio, sodio y potasio, incluyen los ésteres parcia-
les formados por los arriba mencionados ácidos fosfóricos y po-
lifosfóricos y los arriba mencionados alcoholes y los compues-
25 tos que se encuentran naturalmente, con estructuras similares,
tales como ácido glucosa-1-fosfórico, ácido glucosa-6-fosfóri-
co, ácido D-fructosa-6-fosfórico y ácido fítico. Entre estos,
los más preferidos son los compuestos con solubilidad sustancial
30 en agua.

1 A los ésteres fosfóricos y polifosfóricos y sus sa-
les de metal de álcali, según se describen arriba, (denomina-
dos a continuación "compuestos revestidores fosfóricos") pue-
de añadirse un borato y/o inhibidor de polimerización. En es-
5 te caso, la adición de un borato sirve para ayudar a separar
cualquier incrustación de polímero más fácilmente por lavado
con agua, mientras que aquella de un inhibidor de polimeriza-
ción sirve para conseguir más eficazmente la prevención de for-
10 mación de incrustación de polímero. La cantidad de tal aditi-
vo o tales aditivos a los compuestos de revestimiento fosfóri-
cos, está preferentemente en la proporción desde 0,1:1 hasta
10.1 de peso.

15 Son ilustrativos de los boratos que se añaden a los
compuestos revestidores fosfóricos, los boratos de metal de -
álcali, tales como borato sódico y borato potásico, boratos
de metal alcalino térreo, tales como borato calcio y borato -
amónico.

20 Son ilustrativos de los inhibidores de polimeriza--
ción que pueden añadirse a los compuestos de revestimiento -
fosfóricos, aminas tales como difenilamina y trifenilamina; -
cetonas α -alquil- β -insaturadas, tales como metilisopropénilce-
25 tona y 3-metil-4-fenil-3-penten-2-ona; quinonas, tales como hi-
droquinona y naftoquinona, compuestos fenólicos, tales como fe-
nol, cresoles, cumil-fenoles, naftoles, catechol, resorcinol, -
pirogalol, floroglucionol, t-butilcatechol y bisfenol A, com-
30 puestos nitro aromáticos, tales como nitrobenceno y nitronaftale-
nos; vinilpiridinas, tales como nitrobenceno y nitronaftalenos;

1 vinylpiridinas, tales como 2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinil--
piridina, y 2,4-dimetil-6-vinilpiridina; estireno y sus deriva
dos, tales como monocloroestirenos, 3,4-dicloroestireno, α -me
tilestireno y β -metil-3,4-dicloro-estireno; hidrocarburos de
5 dieno conjugados, tales como 1,3-butadieno, ~~isopreno~~, 2,3-dime
tilbutadieno, ciclopentadieno y cloropreno; monoelofinas cícli
cas insaturadas, tales como ciclopenteno, ciclohexeno y ciclo
heptano; ácidos monocarboxílicos insaturados, tales como áci
10 do sórbico, ácido furilacrílico, ácido linoléico y ácido β -vi
nilacrílico; y aldehidos insaturados, tales como aldehido ci
námico, acroleina, metacroleina, crotonaldehido y aldehido tí
glico.

15 De acuerdo con el método del presente invento, el -
compuesto o los compuestos fosfóricos de revestimiento se -
aplican sobre las paredes interiores de un recipiente de poli
merización en que vaya a efectuarse polimerización a granel -
de cloruro de vinilo o su mezcla con uno o varios monómeros -
20 copolimerizables, y otras superficies dentro y fuera del reci
piente de polimerización, que se pongan en contacto con el o
los monómeros, tales como las aspas de un agitador, un conden
sador, un cambiador térmico, una bomba, válvulas, tuberías de
25 conducción, pruebas sensoras y mamparos.

Para la finalidad de las operaciones de revestimien
to, de acuerdo con el invento, el o los compuestos revestido
res se usan en la forma de una solución en un disolvente. Los
30 disolventes adecuados para este propósito, por ejemplo, son -

1 agua; alcoholes, tales como metanol y etanol, ésteres, tales
como etil acetato; y cetonas, tales como acetona y metiletil-
5 cetona. Pueden emplearse cualesquiera métodos conocidos de re-
vestimiento, tales como pintura por brocha y pulverización,
siempre que sean adecuados para producir revestimientos uni--
formes sobre las distintas superficies. Los revestimientos -
así producidos se someten con preferencia a desecación a tem-
peraturas alcanzando desde temperatura ambiente hasta alrede-
10 dor de 100°C durante periodos desde media hora a dos horas.

La cantidad de los compuestos revestidores, que de-
ban aplicarse sobre las distintas superficies, de acuerdo con
este invento, está en el alcance desde 0,0001 hasta 500 g/m²,
15 preferentemente desde 0,05 a 10 g/m². Cualesquiera cantidades
menores que el alcance indicado, tienen efectos insuficientes
para la prevención de la formación de incrustación de políme-
ro. Por otra parte, cualesquiera cantidades mayores que el al-
20 cance citado, tienen efectos adversos sobre las propiedades -
físicas de los productos resultantes.

Siguiendo el completamiento de las arriba menciona-
das operaciones de revestimiento y secado, la atmósfera en el
recipiente de polimerización se remplaza con gas nitrógeno y
25 después el o los monómeros se cargan junto con un iniciador -
de polimerización, seguido del procedimiento de polimeriza- -
ción a granel. El procedimiento de polimerización a granel es
conocido y puede efectuarse bien sea en operación de etapa sim

30

1 ple, o de dos etapas.

Los iniciadores de polimerización, útiles en el método del invento, son preferentemente solubles en los monómeros. Sus ejemplos son, acilperóxidos, tales como lauroilperóxido y benzoylperóxidos; peroxiésteres de ácidos orgánicos, tales como t-butilperoxipivalato; peroxidicarbonatos, tales como diisopropilperoxidicarbonato y di-sec-butilperoxidicarbonato; compuestos azo, tales como azobisisobutironitrilo, azobis metoxidimetilvaleronitrilo y azobisdimetilvaleronitrilo; y acetil-ciclohexil sulfonilperóxido. La cantidad de estos iniciadores empleados es desde alrededor de 0,005 hasta alrededor de 3% de peso, basado en el peso del monómero o de los monómeros.

Pueden citarse como ejemplos de los monómeros, que son copolimerizables con el monómero de cloruro de vinilo y útiles en el método del presente invento, los siguientes: haluros de vinilo otros que cloruro de vinilo, tales como fluoruro de vinilo y bromuro de vinilo; olefinas, tales como etileno, propileno y n-buteno; vinil ésteres, tales como vinil acetato, vinil propionato y vinil laurato; ácidos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico, y sus ésteres; vinil éteres, tales como metil vinil éter y etil vinil éter; ácido maléico, ácido fumárico, anhídrido maléico y sus derivados; acrilonitrilo y sus derivados, y haluros de vinilideno, tales como cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno.

1 El recipiente en que se efectúa la polimerización a
granel de monómero de cloruro de vinilo o su mezcla, con uno
o varios monómeros polimerizables, de acuerdo con el método -
5 del presente invento, no está particularmente restringido; pue
de ser un reactor, adecuado para la ejecución de la polimeri-
zación con una mezcla de polimerización, compuesta en su ma--
yor parte del monómero o los monómeros sin el uso de una gran
cantidad de un medio líquido a los fines de transferencia de
10 calor y formación de gotitas de monómero. El recipiente pro--
piamente dicho, está usualmente forrado de vidrio o construi-
do de acero inoxidable y está equipado con un condensador, un
cambiador térmico, una bomba, válvulas, tuberías de conduc- -
15 ción, instrumentos medidores, mamparos, etc.

De acuerdo con el procedimiento del presente inven-
to, la deposición de incrustación de polímero sobre las super
ficies de los arriba mencionados varios accesorios, así como
20 las paredes interiores del recipiente de polimerización, pue
de reducirse en gran extensión, mientras que la incrustación
de polímero todavía deposita sobre aquellas superficies, pue
de separarse fácilmente lavando o rociando con agua de modo -
que las superficies se hacen limpias y lustrosas. Así, el tra
25 bajo de limpieza, que debería realizarse después de cada lote
de polimerización, es muy simple y puede incrementarse nota--
blemente la eficacia de la producción.

El método del presente invento se ilustrará ulterior
30 mente por los siguientes ejemplos, que no deberán considerarse

1 como limitando la generalidad de lo que aquí se menciona en -
otros lugares.

EJEMPLO 1

5 A los fines de este ejemplo, se usaron dos diferen-
tes autoclaves, hechos de acero inoxidable, siendo el primer
autoclave de un tipo vertical, teniendo una capacidad de 2 li-
tros, equipados con un agitador de aspas de turbina, y siendo
el segundo de un tipo horizontal teniendo una capacidad de 4
10 litros, equipado con un agitador de bastidor. Cada autoclave
tuvo sus paredes interiores y otras superficies puestas en con-
tacto con el medio de polimerización, revestidas con una solu-
ción acuosa al 5% de uno de los distintos compuestos revesti-
15 dores fosfóricos indicados en la Tabla I. Las superficies re-
vestidas fueron secadas a 80°C durante 1 hora y después los -
autoclaves fueron evacuados para sustituir el oxígeno por gas
nitrógeno.

20 Después de ello, en el primer autoclave se cargaron
700 g. de cloruro de vinilo y 0,105 g. de azobismetoxidimetil
valeronitrilo, seguido de polimerización parcial a 62°C duran-
te 1 hora con agitación a una velocidad de 1.000 revoluciones
por minuto. El polimerizado parcial resultante fue transferi-
25 do entonces al segundo autoclave, en que se habían cargado "-
700 g. de cloruro de vinilo y 0,6 g. de azobisdimetilvaleroni-
trilo y después se sometieron a polimerización a 57°C durante
8 horas con agitación a 100 revoluciones por minuto a modo de
30 experimentos 1-10. El experimento 11, en que no se hizo nin--

1 gún revestimiento, fue un control.

5 Se enfrió el polimerizado resultante; fue separado del mismo el monómero no reaccionado; y se extrajo polímero desde el segundo autoclave y se desprendió de cualquier monómero adsorbido en el mismo. Las partículas de polímero, así obtenidas, fueron colocadas en un tamiz de 10 mallas (norma de Tyler) y se pesaron aquellas retenidas sobre el tamiz. Por otra parte, se separó la incrustación de polímero, formada -

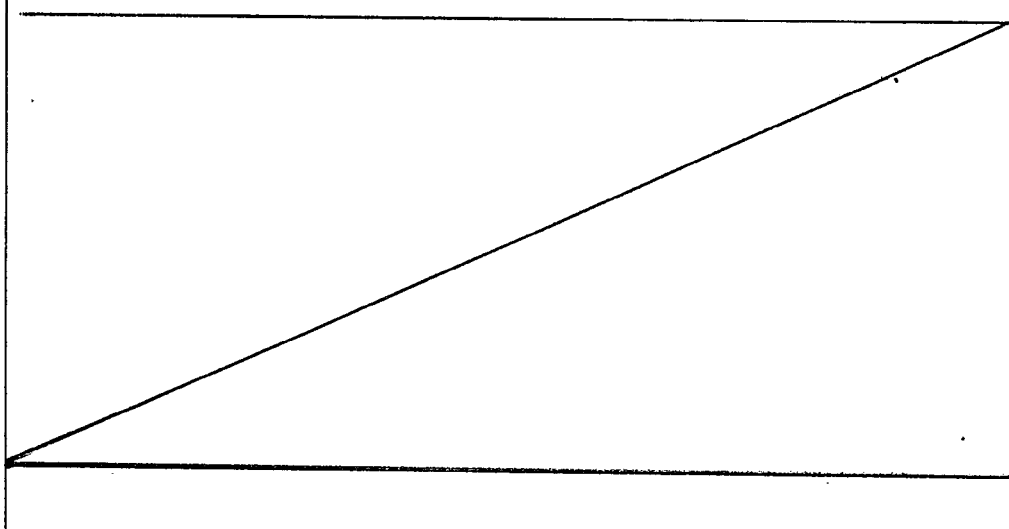
10 sobre las paredes interiores de cada autoclave y sobre el agitador, se recojió y pesó. En la Tabla I se indican las cantidades de incrustación de polímero en cada uno de los -

15 dos autoclaves. Las cantidades, mostradas bajo el enunciado de "cantidad de incrustación formada respecto al segundo autoclave", son una suma del importe de la incrustación misma y de aquella de las partículas más gruesas retenidas sobre el tamiz de 10 mallas para los lotes individuales. En la tabla, también se indica el efecto del lavado o enjuagado con agua

20 y la condición de las superficies de paredes internas después del enjuagado con agua.

25

30



- TABLA - I -

Experimento NO.	1	2	3	4	5
Compuesto reves- tidor	Trimetil fosfato	Disodio monolauril fosfato	Monosodio di(POE(10) lauril) fos- fato +	Tri(POE(10)- lauril) fosfato +	Monofosfato de sorbitano
Cantidad para uso por m ² de revesti- miento	2,0g	2,0g	2,0g	2,0g	2,0g
Cantidad de in- crustación forma- da respecto a:					
- Primer autoclave	3,4g	3,0g	3,1g	2,7g	2,5g
- Segundo autocla- ve	85 g	74 g	71 g	68 g	70 g
Efecto de enjuaga- do con agua	Bajo una presión de enjuague de 2kg/cm ² - G, se desprendió toda la formación de in- crustación desde to- das las superficies - excepto partes de las aspas de agitador	Bajo una presión de enjuague de 2 kg/cm ² G se des- prendió toda la formación de in- crustación desde todas las super- ficies.	idem.	idem.	idem.
Condición de las superficies inter- nas de pared des- pués del enjuagado con agua	Mostrando lustre metá- lico	idem.	idem.	idem.	idem.

Nota: POE significa piliocetileno.

(Tabla I continuación)

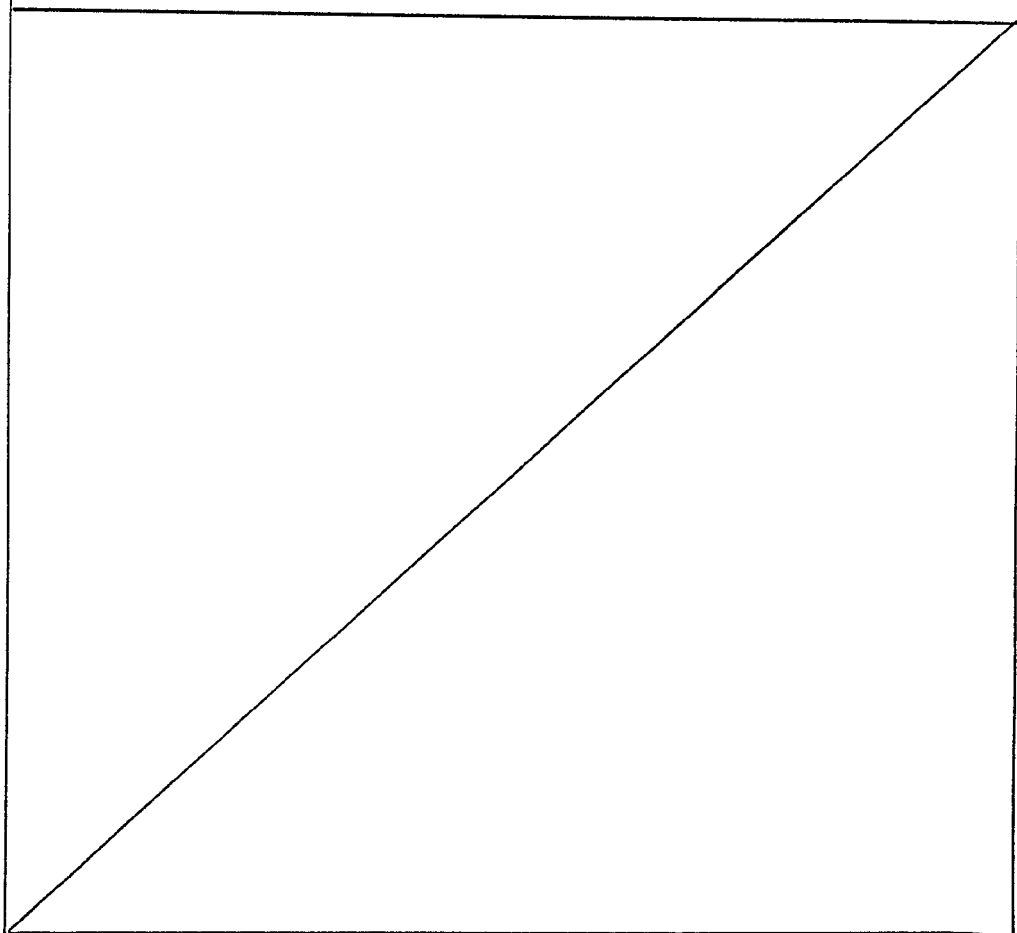
Experimento n°	6	7	8	9	10	11 ++
Compuesto re-vestidor	Ester de sorbitano de ácido trifosfórico	Acido fitico	Sal de tetrasódico de ácido fitico	Glucosa-1-fosfato	POE(20)-sorbitano mono-fosfato †	NO usado
Cantidad de uso por m ² de revestimiento	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	---
Cantidad de incrustación formada respecto a:						
- ler autoclave	2,5 g	3,0 g	2,7 g	3,2 g	2,1 g	7,0 g
- 20 autoclave	69 g	88 g	73 g	80 g	67 g	230 g
Efecto de enjuague con agua	Bajo una presión de enjuague de 2 kg/cm ² G, toda la formación de incrustación se desprende de todas las superficies	idem.	idem.	idem.	idem.	Bajo una presión de enjuague de 10 kg/cm ² G, casi no se desprende ninguna incrustación.
Condición de las superficies de pared interna después de enjuague con agua	idem	idem.	idem.	idem	idem.	Cubierto con una capa blanzuca.

Notas: † POE significa polioxi-etileno
 ++ El experimento n° 11 es un control

EJEMPLO 2

Usando dos autoclaves idénticos a aquellos del Ejemplo 1, se efectuaron los Experimentos 12-22 en las mismas condiciones y con los mismos procedimientos expuestos en el Ejemplo 1, excepto que se usaron soluciones al 10% de mezclas re-vestidoras de los varios compuestos fosfóricos y boratos, según se indican en la Tabla II, en un disolvente mixto de agua y -etanol (3:1 de volumen) siendo la cantidad de las mezclas re-vestidoras de 1,5 g. por metro cuadrado de revestimiento y por que las superficies revestidas fueron secadas a 70°C durante 1 hora. Los resultados se exponen en la Tabla II.

1
5
10
15
20
25
30



- T A B L A - II -

Experimento N°	12	13	14	15	16	17
Mezcla de re-vestimiento	Acido fítico + borato de sodio	Acido fítico + borato de potasio	Acido fítico + borato de amonio	Acido fítico + borato de calcio	Glucosa-6-fosfato + borato de sodio	Sal de heptasodio de ácido fítico + borato de potasio
Cantidad de incrustación formada respecto a:						
-1er autoclave	2,3 g	2,3 g	2,5 g	2,2 g	2,5 g	2,3 g
-2º autoclave	65 g	64 g	70 g	67 g	70 g	61 g
Efecto de enjuagado con agua	Bajo una presión de enjuague de 1 kg/cm ² G se desprendió toda la formación de incrustación	idem.	idem.	idem.	idem.	idem.

(Continuación Tabla II)

Experimento NQ

Mezcla de vesti
dora. Disodio mono- POE(20) sorbitan
lauril fosfa- monofosfato x +
to + borato - borato sódico.
sódico

Cantidad de in
crustación for
mada respecto

a:
-1er autoclave 2,6 g
-2º autoclave 65 g

Efecto del agua
de enjuagado

A una presión
de enjuague -
de 1kg/cm² G,
se desprendió
toda la forma
ción de in-
crustación.

Sorbitan és-
ter de ácido
hexametafos-
forico + bo-
rato potási-
co.

2,4 g
69 g

idem.

Di-POE(10)-
lauril) fosfa-
to x + bo-
rato amóni-
co.

2,5 g
67 g

idem.

Tri-(POE(10)-
lauril) fosfa-
to x + borato
sódico.

2,4 g
71 g

idem.

Nota: x POE significa polioxietileno

EJEMPLO 3

Usando dos autoclaves idénticos a los del Ejemplo 1, se efectuaron los Experimentos 23-29 en las mismas condiciones y con los mismos procedimientos expuestos en el ejemplo 1, excepto que se usó una solución al 10% de monosodio di(POE) (10) lauril) fosfato o una solución al 10% de ácido fítico y borato sódico (1:1 de peso) en un disolvente mixto de agua y etanol (3:1 de volumen) siendo las cantidades de los compuestos o mezclas de revestimiento empleados según se indica en la Tabla III. Los resultados de estos experimentos incluyendo la cantidad de incrustación formada, el efecto de enjuagado con agua, la distribución de tamaño de partícula del polímero producido y la presencia de ojos de pescado en los productos acabados, se ilustran en la misma tabla.

Al propósito de examinar la presencia de ojos de pescado se mezclaron uniéndose 100 partes del polímero producido, 1 parte de estearato de plomo, 1 parte de estearato de bario, 0,5 parte de dióxido de titanio, 0,1 parte de negro de carbón y 50 partes de dioctilftalato (siendo las partes todas de peso) y se amasaron en un molino de rodillos a 1500C durante 7 minutos para formar finalmente una hoja de 0,2 mm. de grueso. El número de partículas, que quedaron sin gelizar en la hoja laminada sobre una área de 100 cm² se contó en piezas para mostrar la extensión de la presencia de ojos de pescado.

	23	24	25	26
1 Experimento NQ	23	24	25	26
Compuesto o mezcla revestidora	Monosodio di(POE (10)-lauril) fosfato +	idem.	idem.	Acido fólico + borato sódico.
5 Cantidad de uso por m ² de revestimiento.	0,005 g	2,0 g	50,0 g	0,001 g
Cantidad de incrustación formada respecto a:				
-1er autoclave	3,8 g	3,1 g	3,8 g	3,9 g
-2º autoclave	89 g	71 g	80 g	90 g
10 Efecto de enjuague con agua	Bajo una presión de enjuague de 3 kg/cm ² G se desprendió casi toda la formación de incrustación de todas las superficies excepto parte del agitador.	Bajo una presión de enjuague de 2 kg/cm ² G se suprimió toda la formación de incrustación	idem.	Igual que en el experimento nQ 23
15 Distribución de tamaño de partícula % pasando a través de los siguientes tamices de mallas (norma de Tyler):				
40 mallas	91,9	93,2	95,7	91,9
60 mallas	90,0	89,1	90,0	90,9
20 100 mallas	33,8	34,9	40,1	36,4
200 mallas	7,9	5,3	4,9	7,8
Presencia de ojos de pescado piezas	81	48	70	68
Nota: + POE significa polioxietileno				

25

30

1 (Continuación Tabla III)				
Experimento N ^o	27	28	29	11 x
mezcla revesti- dora.	Acido fítico + borato sódico	idem.	idem.	x
5 Cantidad de uso por m ² de re- vestimiento	0,05 g	3,0 g	50,0 g	x
Cantidad de in- crustación for- mada respecto a:				
-1er autoclave	2,5 g	2,3 g	3,0 g	x
-2 ^o autoclave	71 g	65 g	70 g	x
10 Efecto de en- juague con - agua	Igual que el ex- perimento n ^o 24	Bajo presión de enjuague de 1 - kg/cm ² G se des- preñó toda la formación de in- crustación	idem.	x
15 Distribución de tamaño de partícula, %, pasando a través de los siguien- tes tamices de mallas (norma de Ty- ler):				
40 mallas	96,1	95,1	94,6	91,5
50 mallas	90,4	92,1	90,4	83,5
100 mallas	37,3	39,7	36,3	36,0
200 mallas	5,8	5,3	6,7	16,0
20 Presencia de - ojos de pescado, piezas	39	35	49	198

x Véase tabla I - continuación.

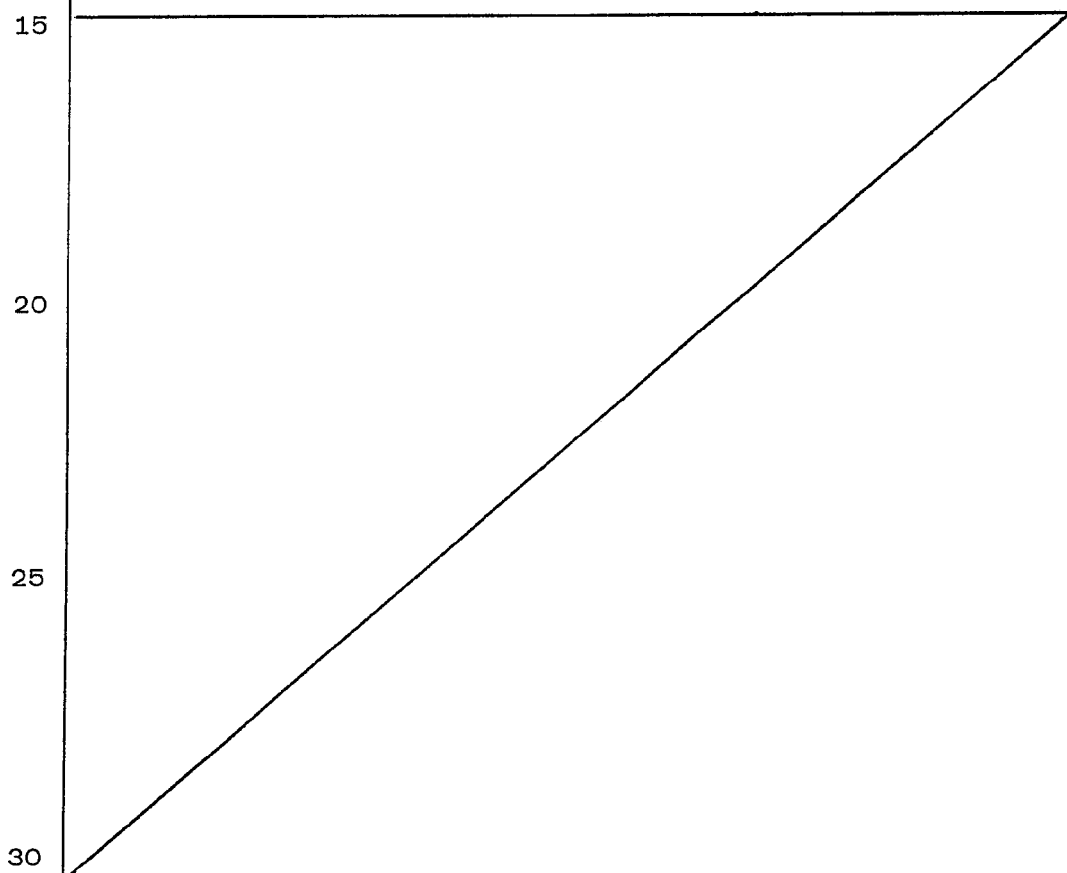
25

30

EJEMPLO 4

Usando dos autoclaves idénticos a los del Ejemplo 1, se efectuaron los Experimentos 30-32 en las mismas condiciones y con iguales procedimientos que los expuestos en el Ejemplo 1, excepto que se usó una solución al 10% de ácido fítico y borato sódico mezclado en las proporciones variadas según se indica en la tabla IV, en un disolvente mixto de agua y etanol (3:1 de volumen), siendo la cantidad de la mezcla revestidora usada en 3 g. por metro cuadrado de revestimiento y porque las superficies revestidas fueron secadas a 70°C durante 1 hora.

Los resultados se exponen en la Tabla IV.



1	Experimento n ^o	30	31	32
	Proporción de - mezcla de ácido fítico y borato sódico por peso	1:5	1:1	5:1
5	Cantidad de in- crustación for- mada respecto a:			
	-1er autoclave	3,0 g	2,2 g	2,7 g
	-2 ^o autoclave	80 g	64 g	69 g
10	Efecto de enjua- gue con agua	Bajo una presión de enjuague de - 2 KG/cm ² G, se - desprendió toda la formación de incrustación.	Bajo una pre-- sión de 1 kg/- cm ² G, se des- prendió toda - la formación - de incrusta- - ción.	Bajo una pre- sión de en-- juague de 2 kg/cm ² G, se desprendió - de todas las superficies toda la for- mación de in- crustación, excepto par- te del agita- dor.
15				

EJEMPLO 5

20 Usando dos autoclaves idénticos a los del Ejemplo 1,
se efectuaron los Experimentos 33-42, como sigue,

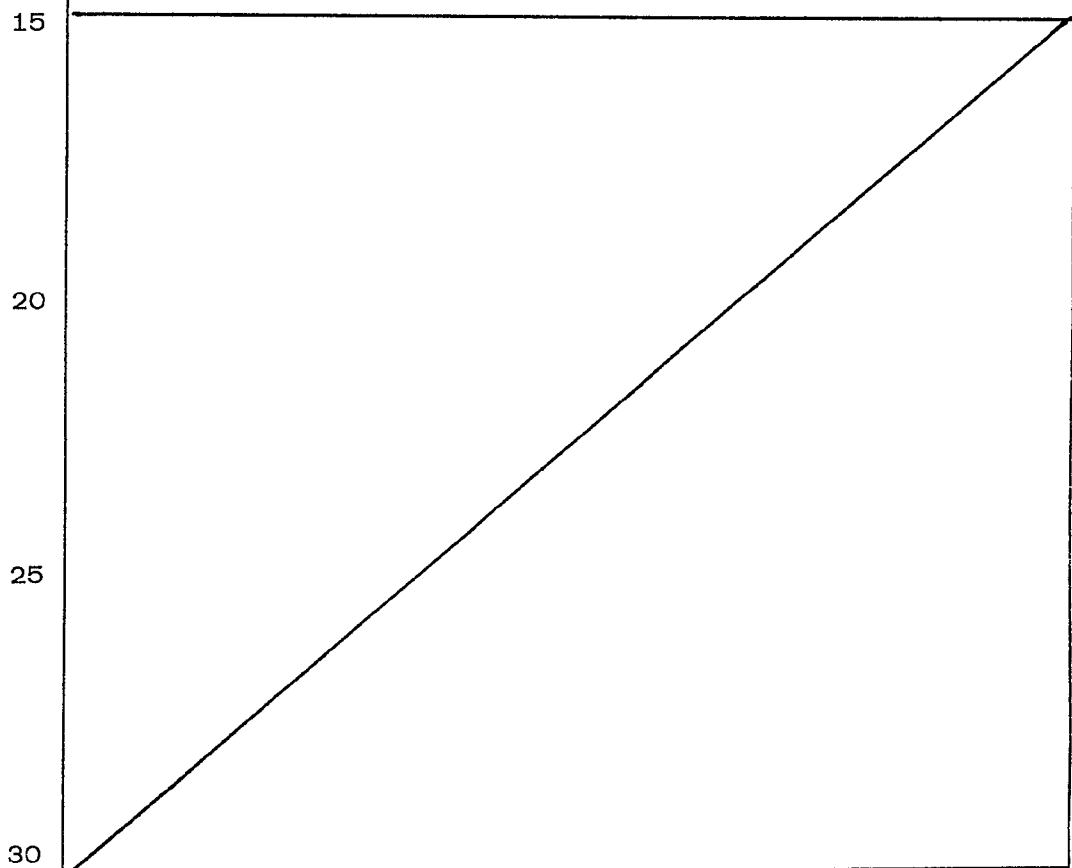
25 Las paredes y otras superficies, que pudieran poner-
se en contacto con monómero dentro de los autoclaves, fueron -
revestidas con una solución al 5% y una mezcla de ácido fítico
y uno de los varios inhibidores de polimerización indicados en
la Tabla V (proporción de mezcla = 2:3 de peso) en un disolven-
te mixto de agua y etanol (3:1 de volumen), sumando el importe
de ambos compuestos 3 g. por metro cuadrado de revestimiento, y

30

1 las superficies revestidas fueron secadas a 70°C durante 1 hora.

5 Entonces, en el primer autoclave se cargaron 1.400 g. de cloruro de vinilo y 0,21 g. de acetilciclohexilsulfonil peróxido, seguido de polimerización parcial a 62°C durante 1 hora con agitación a una velocidad de 1.000 r.p.m. El polimerizado parcial resultante fue transferido al segundo autoclave, en que se habían cargado 0,45 g. de diisopropilperoxidicar
10 bonato y después se sometió a ulterior polimerización a 57°C durante 6-7 horas con agitación a una velocidad de 100 r.p.m.

Los resultados obtenidos de estos experimentos se exponen en la Tabla V.



- T A B L A - V -

Experimento NO	33	34	35	36	37
Inhibidor de polime- rización	Difenilamina	Hidroquinona	Naftoquinona	α -Metilestireno	2-Vinilpiridina
Cantidad de incrus- tación formada res- pecto a:					
-1er autoclave	1,7 g	1,3 g	1,5 g	1,2 g	1,6 g
-2º autoclave	46 g	42 g	43 g	40 g	49 g
Efecto de enjuague con agua	A una presión de enjuague - de 2 kg/cm ² G, se desprendió toda la forma- ción de in- crustación.	idem.	idem.	idem.	idem.
Condición de las - superficies de pa- red interna des- pués de enjuague - con agua	Mostrando lus- tre metálico	idem.	idem.	idem.	idem.

(Continuación Tabla V)

Experimento NQ	38	39	40	41	42
Inhibidor de poli- merización	Aldehido cinámico	Pirocatechol	Bisfenol-A	Cumil-fenol	Croton-aldehido

Cantidad de incrus-
tación formada reg-
pecto a:

-1er autoclave	1,6 g	1,2 g	1,4 g	1,6 g	1,7 g
-2Q autoclave	47 g	38 g	45 g	39 g	43 g

Efecto de enjuague
con agua

A una presión de enjuague de 2 - kg/cm ² G, se des- prendió toda la formación de in- crustación	idem.	idem.	idem.	idem.	idem.
---	-------	-------	-------	-------	-------

Condición de las -
superficies de pp-
red interna después
de enjuague con a-
agua.

Mostrando lustre metálico	idem.	idem.	idem.	idem.	idem.
------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------

1

EJEMPLO 6

Usando un autoclave idéntico al primer autoclave del Ejemplo 1, se efectuaron los experimentos 43-51, como sigue:

5

La pared y otras superficies, que puedan ponerse en contacto con monómero dentro del autoclave, fueron revestidas con una solución al 5% de una mezcla de pirocatechol y uno de los varios compuestos fosfóricos, que se indican en la Tabla VI (proporción de mezcla = 3:2 de peso) en un disolvente mixto de agua y etanol (3:1 de volumen) sumando el importe de ambos compuestos 2 g. por metro cuadrado de revestimiento, y las superficies revestidas fueron secadas a 70°C durante 1 hora.

10

15

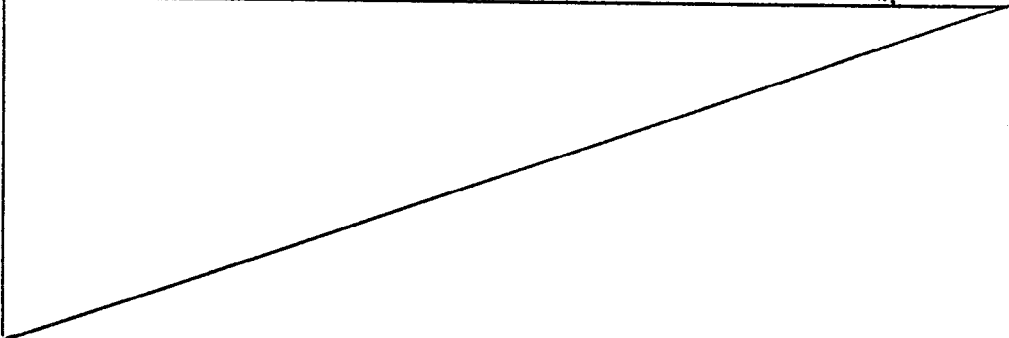
Entonces, en cada autoclave así revestido se cargaron 1.400 g. de cloruro de vinilo y 0,28 g. de azobisdimetilvaleronitrilo, seguido de polimerización parcial a 62°C durante 1 hora con agitación a una velocidad de 1.000 r.p.m.

20

Después de haberse extraído el contenido del autoclave, se examinaron las cantidades de incrustación formada y el efecto del enjuague con agua para obtener los resultados expuestos en la Tabla VI.

25

30



- T A B L A - VI -

Experimento N ^o	43	44	45	46	47
Compuesto fosfórico	Sal tetrasódica de ácido fítico	Sorbitan monofosfato	Sorbitan trifosfato	Trimetil fosfato	Glucosa-l-fosfato
Cantidad de incrustación formada.	1,1 g	0,9 g	1,1 g	1,8 g	1,2 g
Efecto del enjuague con agua	A una presión de enjuague de 2 kg/cm ² G, se desprendió toda la formación de incrustación.	idem.	idem.	A una presión de enjuague de 2 kg/cm ² G, se desprendió toda la formación de incrustación excepto parte de las aspas del agitador.	Lo mismo que el experimento n ^o 43.

30 25 20 15 10 5 1

- TABLA -VI continuación)

Experimento NQ	48	49	50	51
Compuesto fosfórico	Monosodio monolauril fosfato	Tri(POE(10)-lauril) fosfato +	Monosodio di (POE (10)-lauril) fosfato +	POE(20)-sorbitan monofosfato +
Cantidad de incrustación formada	1,3 g	1,0 g	1,0 g	0,8 g
Efecto de enjuague con agua	Lo mismo que experimento nQ 43	idem.	idem.	idem.

NOTA. + POE SIGNIFICA POLIOXETILENO

EJEMPLO 7

Utilizando dos autoclaves idénticos a aquellos del -
Ejemplo 1, se efectuaron los Experimentos 52-58 como sigue.

Las paredes y otras superficies, que pudieran entrar
en contacto con monómero dentro de los autoclaves, fueron re-
vestidas y trañadas de acuerdo con los mismos procedimientos y
condiciones que en el Ejemplo 6, usando los varios compuestos
mencionados en la Tabla VII como compuestos revestidores.

Entonces, en el primer autoclave se cargaron 1.300 g
de cloruro de vinilo, 100 g. de acetato de vinilo y 0,201 g. -
de acetilciclohexilsulfonilperóxido, seguido de polimerización
parcial a 62°C durante 1 hora con agitación a 1.000 r.p.m. El
resultante polimerizado parcial fue transferido al segundo auto-
clave, conteniendo 0,45 gr. de diisopropilperoxidicarbonato y
después se sometió a ulterior polimerización a 57°C durante -
6-7 horas con agitación a 100 r.p.m.

Los resultados obtenidos de estos Experimentos se ex-
ponen en la Tabla VII.

1
5
10
15
20
25
30

- T A B L A - VII -

Experimento NO	52	53	54	55
Compuesto revesti- dor o mezcla de compuestos	Sal tetrasódica de ácido fítico	Sorbitan éster de ácido trifosfóri- co + borato sódico.	Tri-POE(10)-lau- ril) fosfato x + borato potásico	(a) monosodio di POE(10)-lauril) fosfato x + (b) hidroquinona
Cantidad de uso - por m ² de revesti- miento	2,0 g	Cada compuesto 1,0 g	Cada compuesto 1,0 g	(a) 1,0 g (b) 2,0 g
Cantidad de incrus- tación formada res- pecto a:				
-1er autoclave	29,9 g	2,6 g	2,3 g	1,2 g
-2º autoclave	73 g	64 g	59 g	39 g
Efecto de enjuague con agua	A una presión de enjuague de 2 kg/ cm ² G, se despren- dió toda la forma- ción de incrusta- ción.	A una presión de enjuague de 1 kg/ cm ² G, se despren- dió toda la forma- ción de incrusta- ción.	idem.	Lo mismo que el Experimento no 52

NOTA: x POE significa polioxietileno

(Tabla VII continuación)

Experimento NQ	56	57	58 x
Compuesto revestidor o mezcla de compuesto	Sorbitán éster de hexa- metafosfato + hidroqui- nona + borato potásico	Sal tetrasódica de áci- do fitico + hidroquino- na + borato sódico.	No usado
Cantidad de uso por m ² de revestimiento	Cada compuesto 1,0 g	Cada compuesto 1,0 g	--
Cantidad de incrusta- ción formada respecto a:			
-1er autoclave	1,1 g	0,8 g	7,5 g
-2º autoclave	39 g	37 g	229 g
Efecto de enjuague con agua.	Lo mismo que el Ejemplo NO 53	idem.	A una presión de enjuague de 5 kg/ m ² G, casi no se desprendió ningun na formación de incrustación.

NOTA: x El Ejemplo 58 es un control.

- T A B L A - VIII -

Experimento n ^o	59	60	61	62
Compuesto revestido y su importe en g/m de revestimiento entre paréntesis	Borato sódico (1,0); pirocatechol(2,0); sal tetrasódica de ácido fítico (1,0)	Borato potásico (1,0); pirocatechol (2,0); sal tetrasódica de ácido fítico (1,0)	Borato amónico (1,0); pirocatechol(2,0); sal tetrasódica de ácido fítico (1,0)	Borato cálcico (1,0); pirocatechol(2,0); sal tetrasódica de ácido fítico (1,0)
Cantidad de incrustación formada respecto a:				
-1er autoclave	0,9 g	0,7 g	1,1 g	1,0 g
-2 ^a autoclave	35 g	33 g	39 g	30 g
Efecto de enjuague con agua	A una presión de enjuague de 1 kg/cm ² G, se desprendió toda la formación de incrustación	idem.	Idem.	Idem.

1

EJEMPLO 9

Usando dos autoclaves idénticos a aquellos del Ejemplo 1, se efectuaron los experimentos 63-66, como sigue:

5

Las paredes y otras superficies que pudieran entrar en contacto con monómero dentro de cada autoclave, fueron revestidas con una solución al 5% de una mezcla de ácido fítico, borato sódico e hidroquinona (1:1:2 de peso) en un disolvente mixto de agua y etanol (3:1 de volumen) en la cantidad especificada en la Tabla IX y las superficies revestidas fueron secadas a 70°C durante 1 hora.

10

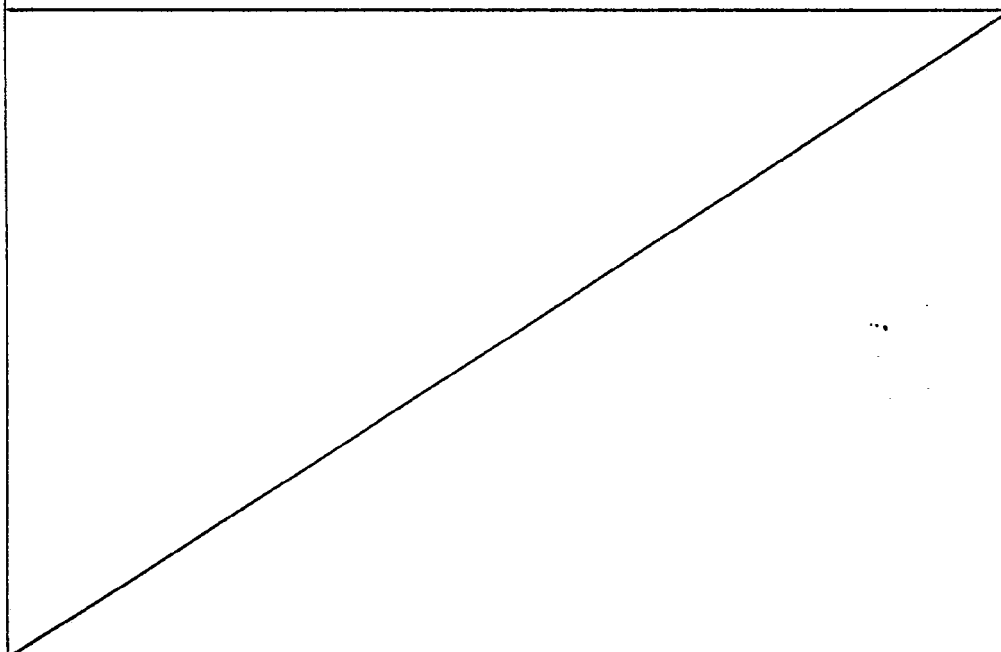
15

Entonces, la polimerización de cloruro de vinilo se efectuó en condiciones similares a aquellas descritas en el Ejemplo 5, obteniendo los resultados mostrados en la Tabla IX. La ocurrencia de ojos de pez en la tabla, se determinó de la misma manera expuesta en el Ejemplo 3.

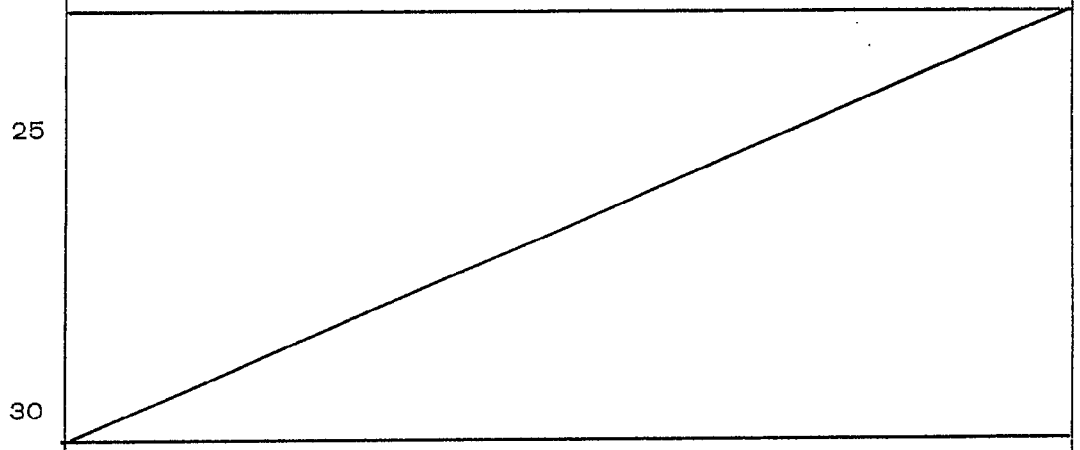
20

25

30



1	Experimento NQ	63	64	65	66
	Cantidad de uso - por m ² de revesti- miento	0,005 g	0,1 g	3,0 g	50 g
5	Cantidad de in- crustación forma- da respecto a: -1er autoclave 2º autoclave	1,5 g 51 g	0,9 g 40 g	0,8 g 32 g	1,1 g 40 g
10	Efecto de enjua- que con agua	<p>A una presión de enjuague de 2 kg/cm² G, se desprendió toda la formación de incrustación de toda la superficie excepto parte del agitador</p> <p>A una presión de enjuague de 1 kg/cm² G, se desprendió toda la formación de incrustación</p>			
15	Distribución de tamaño de partícula, % pasando a través de los siguientes tamices con malla (norma de Tyler):				
	40 mallas	93,7	93,2	95,7	93,8
	60 mallas	90,0	89,4	91,1	90,1
	100 mallas	34,4	33,8	35,6	41,3
	200 mallas	7,7	5,3	4,4	3,9
20	Presencia de - ojos de pez, - piezas.	49	23	20	25



- N O T A -

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Método para la polimerización a granel de monómero de cloruro de vinilo o su mezcla, con uno o varios monómeros copolimerizables, caracterizado porque comprende revestir las paredes de un recipiente de polimerización y otras superficies, que se pongan en contacto con el monómero o los monómeros, antes de la polimerización, por lo menos con un compuesto fosfórico, seleccionado del grupo consistente en ésteres fosfóricos, ésteres polifosfóricos y sus sales de metal de álcali.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho éster fosfórico es un éster de ácido fosfórico con un alcohol monovalente.

3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho éster fosfórico es trimetil fosfato.

4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho éster fosfórico es polioxietileno monolauril fosfato.

5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho éster fosfórico se selecciona del grupo consistente en ácido glucosa-1-fosfórico, ácido glucosa-6-fosfórico, ácido D-fructosa-5-fosfórico y ácido fítico.

6.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho éster fosfórico es un éster de ácido fosfórico -

1 con un alcohol polivalente.

7.- Método según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho alcohol polivalente se selecciona del grupo consistente en etilenoglicol, glicerina, 1,4-sorbitano, 1,3,3,6-sorbiuro, sorbitol, manitol y aductos de polioxietileno de los mismos.

8.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho éster polifosfórico es un éster de ácido polifosfórico con un alcohol polivalente.

9.- Método según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho éster polifosfórico se selecciona del grupo consistente en ácido polifosfórico, ácido trifosfórico, ácido trimetafosfórico, ácido tetrametafosfórico y ácido hexametafosfórico.

10.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha sal de metal de álcali se selecciona del grupo consistente en sales de litio, sodio y potasio.

11.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de dicho compuesto fosfórico es desde 0,0001 hasta 500 g. por m² de revestimiento.

12.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de dicho compuesto fosfórico es desde 0,05 a 10 g. por m² de revestimiento.

13.- Métodos según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto fosfórico se disuelve en un disolvente antes del revestimiento y se seca después del revesti-

1 miento.

14.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto fosfórico es de sustancial solubilidad en agua.

5 15.- Método según la reivindicación 1, con uno o varios monómeros copolimerizables, caracterizado porque comprende revestir las paredes de un recipiente de polimerización y otras superficies, que se pongan en contacto con el monómero o los monómeros, antes de la polimerización, con una mezcla
10 de por lo menos un compuesto fosfórico, seleccionado del grupo consistente en ésteres fosfóricos, ésteres polifosfóricos y sus sales de metal de álcali y por lo menos un borato.

15 16.- Método según la reivindicación 15, caracterizado porque dicho borato se selecciona del grupo consistente en boratos de metal de álcali, boratos de metal alcalino térreo y borato de amonio.

17.- Método según la reivindicación 15, caracterizado porque la cantidad de dicho borato es desde 0,1 a 10 partes de peso por parte de peso de dicho compuesto fosfórico.

20 18.- Método según la reivindicación 15, caracterizado porque la cantidad de dicha mezcla es desde 0,0001 hasta 500 g. por m² de revestimiento.

25 19.- Método según la reivindicación 15, caracterizado porque la cantidad de dicha mezcla es desde 0,05 a 10 g. por m² de revestimiento.

30 20.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende revestir las paredes de un recipiente de polimerización y otras superficies que se pongan en contacto con el monómero o los monómeros, antes de la polimerización, con

1 una mezcla de por lo menos un compuesto fosfórico seleccionado del grupo consistente en ésteres fosfóricos, ésteres polifosfóricos y sus sales de metal de álcali y por lo menos un inhibidor de polimerización.

5 21.- Método según la reivindicación 20, caracterizado porque dicho inhibidor de polimerización se selecciona del grupo consistente en difenilamina, hidroquinona, naftoquinona cumilfenoles, pirocatechol, bisfenol A, 2-vinilpiridina, metilestireno, aldehído cinámico y croton aldehído.

10 22.- Método según la reivindicación 20, caracterizado porque la cantidad de dicho inhibidor de polimerización es de 0,1 a 10 partes de peso, por parte de peso de dicho compuesto fosfórico.

15 23.- Método según la reivindicación 20, caracterizado porque la cantidad de dicha mezcla es desde 0,0001 hasta 500 g. por m² de revestimiento.

20 24.- Método según la reivindicación 20, caracterizado porque la cantidad de dicha mezcla es desde 0,05 a 10 g. por m² de revestimiento.

25 25.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende revestir las paredes de un recipiente de polimerización y otras superficies, que se pongan en contacto con el monómero o los monómeros, antes de la polimerización, con una mezcla de por lo menos un compuesto fosfórico seleccionado del grupo consistente en ésteres fosfóricos, ésteres polifosfóricos y sus sales de metal de álcali, por lo menos un borato y por lo menos un inhibidor de polimerización.

30 26.- Método según se reivindica en la reivindicación 25, caracterizado porque la cantidad de dicha mezcla es desde

1 0,0001 hasta 500 g. por m² de revestimiento.

27.- Método según la reivindicación 25, caracterizado porque la cantidad de dicha mezcla es desde 0,05 a 10 g. por m² de revestimiento.

5 28.- Método para la polimerización a granel de monómero de cloruro de vinilo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y consta de treinta y nueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10 Madrid, a 20 de Octubre de 1975.

CARLOS ROEB
F. E.

Fda.: Pedro Matamoros

15

20

25

30