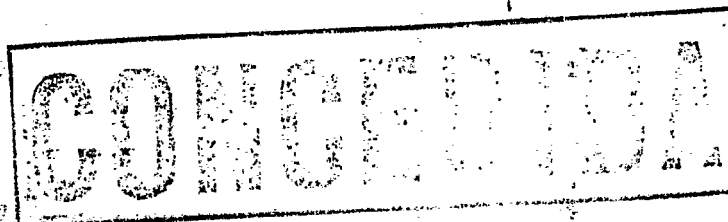


443892

086

## memoria descriptiva

18 ENCL.



CLASE DE REGISTRO

Una Patente de Invención, por veinte años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

SHIN-ETSU CHEMICAL Co. LTD.  
- sociedad japonesa -

RESIDENCIA Y DOMICILIO

TOKYO (Japón).  
6-1, Otomachi 2-Chome, Chiyoda-Ku.

OBJETO

"Método para la polimerización de cloruro de vinilo".

INVENTORES

Shunichi KOYANAGI, Hajime KITAMURA y Toshihide SHIMIZU, todos de nacionalidad japonesa.

PRIORIDAD

Solicitud patente japonesa No. 50-157 del 27 de diciembre de 1974.

**POOR  
QUALITY**

1           En la polimerización de cloruro de vinilo monómero,  
solo o mezclado con otro o con otros monómeros copolimeriza--  
bles, puede evitarse la deposición de incrustación de políme--  
ro por revestimiento o tratamiento, antes de la polimeriza- -  
5           ción, de las superficies de la pared interna y otras partes del  
recipiente de polimerización, que entren en contacto con monó-  
mero o monómeros por lo menos con uno seleccionado entre com-  
puestos polares orgánicos y tintes orgánicos y por lo menos -  
10           uno seleccionado entre haluros, hidróxidos, óxidos y carboxila  
tos de cualesquiera elementos metálicos y oxoácidos y sus sa--  
les inorgánicas de elementos pertenecientes a ciertos grupos -  
de la Tabla periódica.

15           Campo del Invento.-

El presente invento se relaciona con un método para  
proteger las superficies de la pared interna y otras partes, -  
dentro de un recipiente de polimerización en contacto con uno  
o varios monómeros ante la deposición de incrustación de polí-  
20           mero, en la polimerización de cloruro de vinilo o de una mez--  
cla de cloruro de vinilo con uno o varios monómeros copolimeri-  
zables.

25           Descripción de la técnica anterior

En algunos tipos conocidos de polimerización, tales  
como polimerización de suspensión, polimerización de emulsión,  
polimerización de solución, polimerización de fase de gas y po-  
limerización a granel, la deposición de incrustación de políme-  
30

1 ro sobre la pared interna de un recipiente de polimerización -  
y otras superficies, en contacto cono uno o varios monómeros,  
ha sido un problema serio, por las siguientes razones. Prime-  
5 ramente, la deposición de incrustación de polímero causa dismi-  
nuciones en el rendimiento de producto polímero y en la efica-  
cia refrigeradora del recipiente de polimerización. En segun-  
dá lugar, cualquier incrustación, que se desprenda de las su-  
perficies, posiblemente resultará mezclada en el producto po-  
10 límero, dando por resultado la deterioración de su calidad. -  
En tercer lugar, la eliminación de la deposición de incrusta-  
ción o el desprendimiento de incrustación desde las superfi-  
cies requiere mucho trabajo y tiempo, dando por resultado la  
15 reducción de la productividad. En último lugar, y como asunto  
may importante de esta última, la operación de eliminación de  
incrustación, usualmente realizada a continuación de cada lo-  
te de polimerización, comprende un problema sanitario para los  
20 obreros, debido a cualquier monómero o monómeros sin reaccio-  
nar, que hubieran sido adsorbidos en la incrustación.

Para la prevención de la deposición de incrustación  
de polímero sobre las distintas superficies, se han propuesto  
anteriormente algunos métodos, que comprenden el revestimiento  
25 de aquellas superficies con compuestos orgánicos polares, ta-  
les como compuestos de amina, compuestos de quinona y compues-  
tos de aldehído. tintes y pigmentos. (Véase publicaciones de  
patente japonesas núms. 30.343/1970 y 30.835/1970). Sin embar-  
30 go, las técnicas anteriores no se han encontrado eficaces en

1 un procedimiento de polimerización, en que cloruro de vinilo  
es polimerizado en presencia de agentes emulgantes o en combi  
nación con un comonómero o varios comonómeros, o cuando la -  
mezcla de polimerización contiene peróxidos de acilo, tales -  
5 como benzoil peróxido, lauroil peróxido y semejantes o ácidos  
carboxílicos superiores, tales como ácido laúrico y ácido es-  
teárico o sus sales. Además, de acuerdo con las técnicas ante  
10 riores, el efecto de prevención de incrustación difícilmente  
puede mantenerse para lotes de polimerización repetidos.

Objetos del invento.

Por lo tanto, es un objeto primario de este invento,  
procurar un método para la polimerización de cloruro de vini-  
15 lo o de una mezcla monómera compuesta principalmente de cloru  
ro de vinilo, según la cual la deposición de incrustación de  
polímero sobre las paredes internas de un recipiente de poli-  
merización y otras superficies en contacto con el monómero o  
los monómeros, puede prevenirse sustancialmente en todos los  
20 tipos de polimerización.

Otro objeto del presente invento es procurar un mé-  
todo para la polimerización de cloruro de vinilo o de una mez  
25 cla monómera compuesta principalmente de cloruro de vinilo, -  
de acuerdo con el cual puede fomentarse mucho la productivi-  
dad de polímero de vinilo.

Todavía otro objeto del presente invento es procu-  
rar un método para la polimerización de cloruro de vinilo o -

1 una mezcla monómera compuesta principalmente de cloruro de vi  
nilo, de acuerdo con la cual puede producirse polímero de vi  
nilo de alta calidad.

5 Resumen del invento.

De acuerdo con el método de este invento para la po  
limerización de monómero de cloruro de vinilo o de una mezcla  
monómero compuesta principalmente de cloruro de vinilo en un  
reactor de polimerización en presencia de un iniciador de poli  
10 merización, las superficies de la pared interna y de otros -  
partes del reactor, que se pongan en contacto con el monómero  
o la mezcla monómera, se someten, antes de comenzar la reac  
ción de polimerización, a tratamiento con (a) por lo menos un  
15 compuesto orgánico, seleccionado del grupo consistente en com  
puestos orgánicos polares y tintes orgánicos y (b) por lo me  
nos un compuesto seleccionado del grupo consistente en hidró  
xidos, óxidos, haluros, y carboxilatos, de cualesquiera ele  
mentos metálicos y oxoácidos de los elementos pertenecientes  
20 a los períodos segundo y sexto de los grupos IIB y III hasta -  
VII de la Tabla periódica de los elementos químicos y sales -  
de los oxoácidos.

25 Descripción detallada del invento.

Los arriba mencionados compuestos orgánicos polares,  
como compuestos (a) se representan a título de ejemplo por -  
los siguientes.

(1) Compuestos orgánicos conteniendo nitrógeno, se  
30 leccionados entre los compuestos teniendo un grupo amino, imi

1 no, azo, nitro, nitroso o azometino o un anillo de azina o -  
amina, imina y compuestos cuaternarios de amonio, por ejemplo,  
azometano, azobenceno, nitrobenceno, nitrosobenceno, monoami-  
5 nomononitroazobenceno, pizacina, piridina, tiazina, anilina,  
oxacinas (morfolina, etc).benzal anilina, EDTA,  $\alpha$ -y $\beta$ -naftil  
aminas, etanol amina, dietanol amina, toluidina, azul de meti-  
leno, negro de nigrosina, negro de petróleo, negro de alcohol,  
diamino-naftalenos, difenil amina, hidrazina, N,N-dimetilanili-  
10 na, urea, laurilamina, cetiltrimetil amonio cloruro, poliami-  
das y polietileno iminas.

(2) Compuestos orgánicos conteniendo azufre, selec-  
cionados entre los compuestos teniendo un grupo tiocarbonilo,  
15 tóbetar o tioalcohol, por ejemplo, ácido tioglicólico, tiourea,  
ácido tiocarbanílico, ácido carbámico, ácido tiobenzóico, tio-  
éteres representados por la fórmula general R-S-R" (donde R y  
R', que pueden ser iguales o diferentes, cada uno representa un  
grupo alquilo), tales como dimetilsulfuro y etilmetilsulfuro y  
20 mercaptanos, tales como propilmercaptano y butilmercaptano, po-  
lisulfuros, polisulfonas y ácidos sulfónicos, tales como ácido  
p-toluenosulfónica, ácido ciclohexilsulfónico, ácido  $\alpha$ -naftale-  
no-sulfónico, ácido antraquinonasulfónico, ácido metanílico, -  
25 ácido dodecilbencenosulfónico y sus sales, con metales de ál-  
cali, tales como sodio y potasio.

(3) Compuestos orgánicos conteniendo oxígeno, selec-  
cionados entre quinonas, cetonas, aldehidos, éteres, alcoholes  
30 y sus sales de álcali, ésteres, ácidos carboxílicos y sus sa--

1 les, sulfóxidos y oximas, por ejemplo, p-benzoquinona, antra--  
quinona, benzofenona, adetofenona, diisopropilcetona, formalde  
hido, acetaldehido, benzaldehido, octil alcohol, cetil alcohol,  
bencil alcohol, fenol, cresol, hemateina, propargil alcohol, -  
5 hidroquinona, fluoresceina, etileno glicol, pentaeritritol, glu  
cosa, sucrosa, polivinil alcohol, diisopropil éter, difenil -  
éter, éteres de celulosa, amilacetato, etilbenoato, ácido es-  
teárico, ácido benzóico, ácido salicíclico, ácido máleico, áci  
10 do oxálico, ácido tartárico, sal de Rochelle, ácido succínico,  
ácido málico, ácido isonicotínico, fenilglicina, ácido 3-oxi-2-  
naftóico, ácido gálico, poliacetales y ácido poliacrílico.

(4) Compuestos orgánicos conteniendo fósforo, sele~~ç~~  
15 cionados entre los ésteres de ácido fosfórico y polifosfórico,  
y sus sales de metal de álcali o de amonio, por ejemplo, mono  
lauril fosfato, sorbitan hexametafosfato, polioxietileno, sor  
bitano trifosfato y ácido fítico.

(5) Alquitranes, peces, resinas y ceras, con una es  
20 tructura química difícilmente definida.

Además, los tintes orgánicos como compuestos (a) se  
citan como ejemplos del modo siguiente.

Tinte azo, tales como tintes monoazo, tintes plia--  
25 zo, tintes azo conteniendo metal, tintes de naftol (tintes azo  
icos y tintes inactivos) y tintes azodispersos; tintes de antra  
quinona, tales como tintes de ácido de antraquinona, y tintes  
de cuba de antraquinona, tintes de cuba de antrona, tintes de  
alizarina y tintes dispersos de antraquinona; tintes de indigo,  
30

1 tales como Indigo brillantes B, Rojo Violeta RH Treno y Negro  
de Imprenta B Treno; tintes de sulfuro, tales como Azul de Sul-  
furo FBB y Negro de Sulfuro B y Sudan B; tintes de ftalociani-  
5 na, tales como compuestos de ftalocianina libres de cobre o  
de metal, tintes de difenilmetano o trifenilmetano, tintes ni-  
tro, tintes nitroso, tintes de tiazol, tintes de xanteno, tin-  
tes de acridina, tintes de azina, tintes de oxazina, tintes -  
de tiazina, benzoquinona y tintes denaftoquinona, tintes de -  
10 cianina; y tintes orgánicos solubles en agua, tales como Ama-  
rillo Brillante directo G (tinte directo). Amarillo ligero áci-  
do 2G (tinte ácido). Amarillo 4G Levafix (tinte reactivo), Na-  
ranja Brillante Procion G (tinte reactivo) Escarlata rápido -  
15 directo GS (tinte directo), Burdeos directo NS (tinte directo)  
Escarlata Brillante 3R (tinte ácido) Rojo de Alizaina ácido -  
B (tinte mordente ácido), Azul turco directo GL (tinte direc-  
to), Azul 3G Cibacron (tinte reactivo), Blankophor B (tinte  
ácido), Nigrosina (tinte ácido), Sirius G (tinte directo), Cri-  
20 samina G (tinte directo), Amarillo rápido directo GG (tinte -  
directo), Amarillo G de cromo (tinte mordente ácido), Amari-  
llo de cromo ME (tinte mordente ácido), Eoxina G (tinte ácido)  
Flavina básica BG (tinte básico, Amarillo 3G de Astrazon (tin-  
25 te básico) Rodamina 6GCP (tinte básico), Safranina T (tinte -  
básico), Rodamina B (tinte básico, Daitophor AN (tinte básic-  
co), Auramina concentrada (tinte básico), Crisoidina (tinte -  
básico), y Marrón Bismarck BG (tinte básico).

30

1 Los arriba mencionados compuestos orgánicos polares  
y tintes orgánicos, pueden ser usados solos o en combinación.

5 Después, los compuestos, que actúan como compuestos  
(b) útiles en el método del presente invento, por una parte,  
se seleccionan entre los haluros, óxidos hidróxidos, y carbo-  
xilatos inferiores de los elementos metálicos, que se citan -  
como ejemplos, por metales de álcali, tales como sodio y pota-  
sio, metales alcalino térreos, tales como magnesio, cálcio y  
10 bario, metales del grupo del zinc, tales como zinc, metales -  
del grupo de aluminio, tales como aluminio, metales del grupo  
de estaño, tales como titanio y estaño, metales del grupo de  
hierro, tales como hierro y níquel, metales del grupo de cro-  
15 mo, tales como cromo y molibdeno, metales del grupo manganeso,  
tales como manganeso, metales del grupo cobre, tales como co-  
bre y plata, y metales del grupo de platino, tales como plati-  
no, Son ilustrativos de estos compuestos, fluoruro sódico, ace-  
20 tato sódico, cloruro ferroso, cloruro cálcico, cloruro potási-  
co, tartrato sódico, cloruro sódico, acetato cáñdico, dióxido  
de titanio, oxalato sódico, cloruro de aluminio, cloruro cupri-  
co, dióxido de manganeso, octoato de hierro, y cloruro estánné-  
co.

25 Los compuestos (b), por otra parte, se seleccionan -  
entre los oxoácidos de los elementos pertenecientes a los perio-  
dos segundo a sexto de los grupos IIB y III hasta VII de la -  
Tabla periódica de los elementos químicos y sales inorgánicas  
30 de los oxoácidos.

1                    Son ilustrativos de los elementos, zinc, boro, alu-  
minio, carbono, silicio, estaño, titanio, nitrógeno, fósforo,  
azufre, cromo, molibdeno, tungsteno, cloro y manganeso.

5                    Son ilustrativos de los oxoácidos y sus sales, los  
siguientes. Acido zincico, ácido bórico, ácido aluminico, áci  
do carbónico, ácido silícico, ácido estánnico, ácido titánico,  
10                    ácidos fosfóricos (incluyendo ácidos fosfóricos deshidratados  
y condensados, tales como ácido metafosfórico, ácido pirofos-  
fórico, y ácido tripolifosfórico), ácido nítrico, ácido sulfú-  
rico, ácido crómico, ácido molibdico, ácido tungstico, ácido  
magnánico, ácido clórico, así como ácido permangánico y ácido  
15                    bicrómico en estado de oxidación superior; ácidos nitroso, hi-  
ponitroso, fosforoso, hipofosfórico, hipofosforoso en estado  
de oxidación inferior y sales de los oxoácidos arriba mencio-  
nados con amonio, metales de álcali, o metales alcalino térreos

20                    Al realizar el método del presente invento, es ven-  
tajoso que los compuestos (a) y (b) se disuelvan o dispersen  
separadamente o en combinación en un disolvente antes de la -  
aplicación. Como disolventes se usan generalmente, agua, dis-  
solventes alcohólicos, disolventes de éster, disolventes de -  
cetona, disolventes de hidrocarburo y disolventes dehidrocar-  
25                    buro clorado.

A continuación se mencionarán tres ejecuciones pre-  
feridas de acuerdo con el método del invento.

30                    En primer lugar, el compuesto (a) se disuelve o dis-  
persa en uno de los arriba mencionados disolventes y la solu-

1 ción o dispersión resultante se aplica sobre las superficies  
de la pared interna y otras partes del reactor de polimeriza  
ción que entren en contacto con monómero o monómeros. Cuando  
5 las superficies revestidas se ponen en contacto y son trata<sup>d</sup>  
das con el compuesto (b) poniendo su solución o dispersión en  
el reactor, calentando la solución o dispersión deseablemen-  
te desde 50 a 100°C, durante 10 minutos o más, y después reti  
10 rando la solución o dispersión desde el reactor, seguido de  
un procedimiento convencional, de polimerización con el mis-  
mo reactor. En este caso, sin embargo, si la mezcla de poli-  
merización es acuosa como, por ejemplo, en la polimerización  
de suspensión o de emulsión, y si el disolvente usado para -  
15 formar la solución o dispersión del compuestos (b) es agua,  
entonces no siempre se requiere retirar la solución o disper  
sión acuosa calentada.

En segundo, lugar, el compuesto (a) se disuelve o  
20 dispersa en un disolvente adecuado, mientras que el compues-  
to (b) se disuelve o dispersa en el mismo o en diferente di-  
solvente. La solución o dispersión del compuesto (a) se aña-  
de a gotas a aquella del compuesto (b) seguido de calenta- -  
miento, deseablemente de 50 a 100°C. La mezcla resultante es  
25 aplicada sobre las superficies de la pared interna y otras -  
partes de un reactor de polimerización, que se ponga en con-  
tacto con monómero o monómeros. Las así revestidas superfi--  
cies, se lavan con agua, si fuera necesario. Después de ello

1 se comienza la polimerización por un procedimiento convencional.

5 En tercer lugar, soluciones o dispersiones separadas de los compuestos (a) y (b) se preparan de la misma manera en disolventes iguales o diferentes. Las soluciones o dispersiones (a) y (b) se aplican alternativamente, una o varias veces, sobre las superficies que entren en contacto con monómero o monómeros. Las así revestidas superficies se someten a -  
10 tratamiento de calor haciendo pasar agua caliente a través de una camisa o soplando agua caliente en el reactor. Lo que se prefiere es realizar la aplicación de las soluciones o dispersiones revestidas, mientras la pared interna se mantiene a -  
15 alrededor de 50 a 100°C haciendo pasar agua caliente a través de la camisa. Lo que se prefiere más es la aplicación de la solución o dispersiones haciendo pasar agua caliente a través de la camisa y soplando simultáneamente aire caliente dentro  
20 del reactor a cada intervalo de aplicación o revestimiento.

En todas las ejecuciones arriba mencionadas, es ventajoso que los compuestos (a) y (b) se pongan en contacto entre sí a una temperatura elevada, más alta que 50°C. Si tal -  
25 temperatura fuese inferior, no se obtendría ningún resultado satisfactorio y se requerirían más de 10 horas para el tratamiento.

La proporción entre el compuesto (b) y el compuesto (a), usada de acuerdo con el método del presente invento, pue  
30

1 de variar, dependiendo de las clases de compuestos usados y del  
tipo de polimerización en cuestión. Específicamente, en la arriba  
descrita primera ejecución, en que el compuesto (b) tiene -  
una baja concentración en una fase acuosa, y en la tercera eje-  
5 cución, en que los compuestos (a) y (b) no se mezclan bien en-  
tre sí, la proporción del compuesto (b) al compuesto (a) se -  
prefiere que sea relativamente grande o, en general, desde 0,01  
:1 a 500:1 de peso. En la segunda ejecución, en que se aplica  
10 la mezcla calentada de los compuestos (a) y (b) la proporción  
del compuesto (b) al compuesto (a) puede ser relativamente pe-  
queña, por ejemplo, de 0,01:1 a 50:1 de peso.

De acuerdo con el presente invento, el importe del  
15 compuesto (a) o (b) de su mezcla, que deba usarse para reves-  
tir la superficie de la pared interna y otras partes del reac-  
tor, puede ser más o menos igual, como en el caso en que se -  
usan materiales revestidores convencionales de acuerdo con las  
técnicas anteriores. Por ejemplo, puede conseguirse suficiente  
20 prevención de deposición de incrustación de polímero, con una  
cantidad de por lo menos  $0,001 \text{ g/m}^2$ .

Puede añadirse, en conexión con las tres ejecuciones  
arriba descritas, que naturalmente es opcional emplear alguna  
25 de ellas no solo individualmente, sino también en combinación.  
Por ejemplo, las superficies son revestidas primeramente con -  
una solución mixta de los compuestos (a) y (b) seguido de calen-  
tamiento como en la segunda ejecución, y las superficies así -  
30 revestidas son sobrerestidas con una solución del compuesto

1 (a) y una solución del compuesto (b) en sucesión, seguido de -  
calentamiento como en la tercera ejecución.

5 Cuando se emplean en combinación dos clases de compues-  
tos (a) en algunos casos es posible obtener mejores resultados  
seleccionando uno de los dos compuestos entre los solubles en  
agua y el otro entre los solubles en disolvente orgánicos.

10 Además, es útil, para obtener mejores efectos de pre-  
vención de incrustación, añadir a la mezcla de polimerización  
en cuestión, una solución o dispersión de los compuestos (a) ó  
(b), o una solución o dispersión mixta y calentada de los com-  
puestos (a) y (b). En este caso, la cantidad de taladición de-  
bería estar restringida al alcance desde varios p.p.m. hasta  
15 100 p.p.m. basado en monómero o monómeros ya que cantidades ex-  
cesivas posiblemente causarían efectos adversos en el producto  
polímero resultante.

20 Con el fin de mejorar todavía más la prevención de -  
la deposición de incrustación, de acuerdo con el presente in-  
vento, se propone añadir a la mezcla de polimerización una sus-  
tancia alalina, aunque no estuviera en conformidad con la de-  
finición del compuesto (b), tal como óxidos, hidróxidos, carbo-  
natos, fosfatos, bicarbonato, silicatos y acetatos de metales  
25 de álcali, metales alcalino térreos y amonio. Sin embargo, es -  
importante que la sustancia alcalina se añada en una cantidad -  
tal que no actúe para deteriorar el polímero resultante. La -  
cantidad adecuada es, por ejemplo, hasta 1% de peso, basado en  
30 el monómero o en la mezcla monomérica.

1 El método del presente invento puede ser aplicado a  
2 todos los tipos de polimerización, es decir, polimerización de  
3 suspensión, polimerización de emulsión, polimerización de solu  
4 ción y polimerización a granel de monómero o de una mezcla mo  
5 nomérica de cloruro de vinilo, compuesta esta última principal  
6 mente de cloruro de vinilo. Además, el método del invento no  
7 impone ninguna limitación sobre las clases de varios aditivos,  
8 tales como agentes suspensores, emulgantes, y agentes de trans  
9 ferencia de cadena, iniciadores de polimerización, temperatura  
10 de polimerización y la velocidad de agitación.

11 El método del invento puede ser aplicado eficazmente  
12 no sólo a la homopolimerización de cloruro de vinilo, sino tam  
13 bién a la copolimerización de cloruro de vinilo con un monóme  
14 ro o varios monómeros copolimerizables. Pueden mencionarse co  
15 mo monómeros copolimerizables, por ejemplo, ésteres de vinilo,  
16 éteres de vinilo, ácidos acrílico y metacrílico, sus ésteres,  
17 ácidos maléico y fumárico, sus ésteres, anhídrido maléico, mo  
18 nómeros aromáticos de vinilo, haluros de vinilo otros distin  
19 tos al cloruro de vinilo, haluros de vinilideno, olefinas, acri  
20 lónitrilo y metacrilonitrilo.

21 Este invento se ilustrará ulteriormente por los si  
22 guientes ejemplos

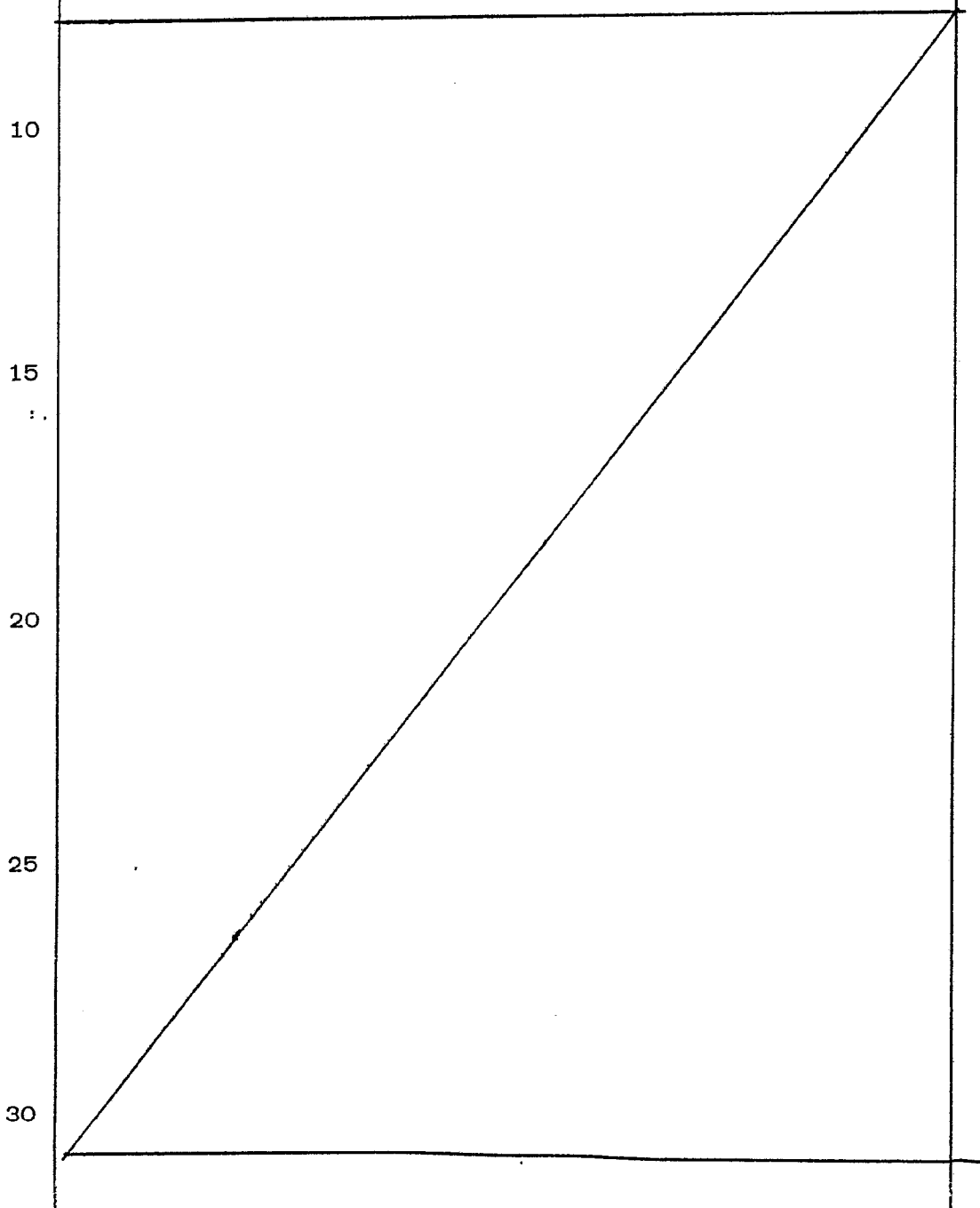
EJEMPLO 1

23 A los fines de este ejemplo se dispusieron autocla  
24 ves de acero inoxidable de 2 litros, cada uno equipado con un  
25

1 agitador de turbina. Las superficies de la pared interna de -  
cada autoclave y las aspas del agitador fueron revestidas con  
una solución al 0,1% en tolueno de cada uno de los varios tin  
5 tes orgánicos indicados bajo el título de "Compuesto A" en la  
Tabla I, en una cantidad de alrededor de  $0,05 \text{ g/m}^2$ , (como sólido) y las superficies revestidas fueron secadas a  $70^{\circ}\text{C}$  durante  
60 minutos, después de lo cual una solución acuosa al 1% de -  
cada uno de los varios oxoácidos o sus sales, según se indicó  
10 bajo el título de "Compuesto B" en la misma tabla, se aplicó  
sobre las superficies revestidas y secadas en una cantidad de  
alrededor de  $0,05 \text{ g/m}^2$ . (como sólido), seguido de desecación a  
 $70^{\circ}\text{C}$  durante 60 minutos. Entonces, en cada autoclave así reves  
15 tido se colocaron 900 gr. de agua 0,4 g de metil celulosa y -  
0,8 g. de polivinil alcohol. Después de haber sido evacuado -  
el aire del autoclave y de haberse rellenado en su lugar con  
nitrógeno, se cargaron 600 g. de monómero de cloruro de vini-  
20 lo y 0,21 g. de  $\text{d,d'}$ -azobisdimetil valerónitrilo y la mezcla -  
fue sometida a polimerización de suspensión a una velocidad -  
de agitación de 1.000 r.p.m. y a una temperatura de  $57^{\circ}\text{C}$  du--  
rante alrededor de 6 horas. Las etapas de polimerización fue-  
ron continuamente repetidas en cada autoclave hasta que la de  
25 posición excediera de  $1 \text{ g/m}^2$ , mencionándose los números de ta  
les lotes repetidos de polimerización en la Tabla I bajo el -  
encabezamiento "No. de lotes". El n<sup>o</sup> de lotes significa, en -  
otras palabras, que la deposición de incrustación fue impedi-

1 da eficazmente durante aquellos lotes repetidos de polimerización. Los detalles y resultados se exponen en la Tabla I.

5 Para fines comparativos se efectuaron ensayos usando solo el compuesto A o el compuesto B, no en combinación, - en condiciones y bajo maneras similares obteniendo los resultados expuestos en la misma tabla.



1			Compuestos A y B		Compuestos A		Compuestos B	
	Compuesto A	Compuesto B	Ensayo n <sup>o</sup> n <sup>o</sup> Lotes		Ensayo n <sup>o</sup> n <sup>o</sup> Lotes		Ensayo n <sup>o</sup> n <sup>o</sup> Lotes	
	5	Negro de Nigrosina	Silicato sódico	1	18	13	12	25
	Negro de alcohol	Nitrito potásico	2	12	14	9	26	2
	Negro de petróleo	Acido p <sub>6</sub> -rico	3	10	15	7	27	1
10	Gris K de Threne	Acido silí- cico	4	5	16	3	28	2
	Negro de anilina	Bicromato potásico	5	6	17	4	29	1
15	Amarillo R de Alizari- na	Acido tripo- lifosfórico	6	6	18	2	30	2
	Amarillo G claro raj- do	Carbonato de magnesio	7	4	19	3	31	1
	Amarillo - dorado RK Threne	Acido estan- nico	8	3	20	2	32	1
20	Rojo de pi- razolona	Molibdato sódico	9	3	21	2	33	2
	Naranja GTR permanente	Acido titá- nico	10	3	22	2	34	1
	Azul de fta- locianina	Acido perman- gánico	11	2	23	1	35	1
25	Amarillo S de naftol	Borato sódico	12	3	24	2	36	1

Nota: Los ensayos numerados 13-26 son controles.

30

EJEMPLO 2

Los mismos autoclaves, utilizados en el Ejemplo 1, fueron revestidos con los Compuestos A y B en combinación como se indica en la Tabla II y, para fines comparativos, con el compuesto A ó B solos, como se indica en la misma tabla de la misma manera y bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. En cada uno de los autoclaves revestidos fueron cargados 900 gr. de agua, 6 gr. de sodio lauril sulfonato, un gramo de persulfato de potasio y 600 gr. de cloruro de vinilo, para realizar polimerización de emulsión a 48°C durante 10 horas. Los detalles y resultados de estos ensayos se tabulan como sigue.

- T A B L A - II -

<u>Ensayo nO</u>	<u>Compuesto A</u>	<u>Compuesto B</u>	<u>Nº de Lotes</u>
37	Negro de nigrosina	Acido tripolifosfórico	5
38	Negro de alcohol	Molibdato sódico	3
39	Negro de petróleo	Nitrito sódico	2
40	Negro de nigrosina	Silicato sódico	5
41	Negro de alcohol	Acido bórico	3
42	Negro de nigrosina	--	3
43	Negro de alcohol	--	2
44	--	Silicato sódico	1
45	--	Nitrito sódico	1
46	--	Acido fosfórico	1

Nota: Los ensayos numerados 42-46 son controles.

EJEMPLO 3

1

Los mismos autoclaves, utilizados en el ejemplo 1, fueron revestidos con los compuestos A y B en combinación como se ha indicado en la Tabla III y, para fines comparativos, con el compuesto A ó B, solos, como se ha indicado en la misma Tabla, de la misma manera y en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. En cada uno de los autoclaves revestidos se cargaron 900 gr. de agua, 0,4 gr. de metil celulosa, 0,8 gr. de polivinil alcohol, 600 gr. de cloruro de vinilo, 60 gr. de un comonomero, es decir, acetato de vinilo o cloruro de vinilideno, 0,21 gr. de isopropil peroxidicarbonato, para realizar la polimerización de suspensión a 52°C, durante alrededor de 6 horas. Los detalles y resultados son los expuestos en la Tabla III.

5

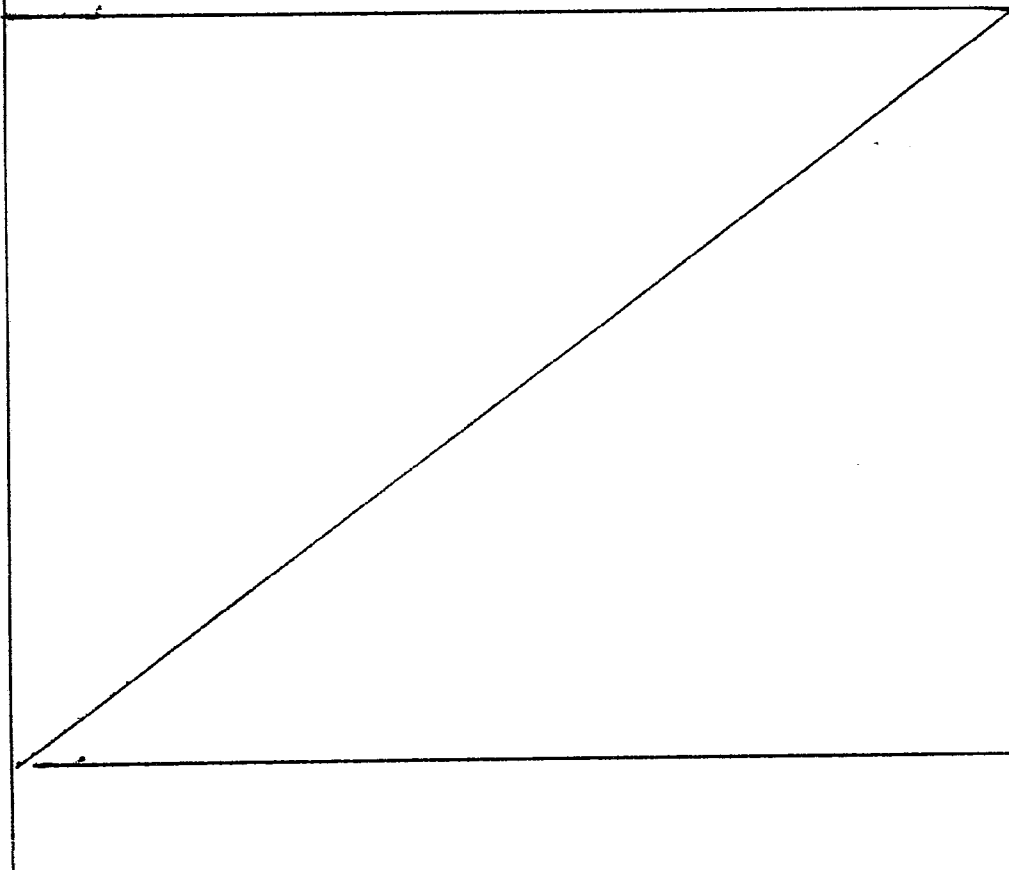
10

15

20

25

30



- T A B L A - III -

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Ensayo Nº	Comonómero	Compuesto A	Compuesto B	Nº de Lotes
47	Vinil-ace- tato	Negro de nigro sina	Acido silici- co.	8
48	"	Negro de petró leo	Acido tripoli fosfórico	5
49	"	Negro de nigro sina	Nitrito potá- sico.	7
50	"	Negro de petró leo	Acido bórico	4
51	Cloruro de vinilideno	Negro de nigro sina	Acido Mosfóri- co.	8
52	"	Negro de alco- hol	Molibdato só- dico.	5
53	"	Negro de nigro sina	Silicato potá- sico.	8
54	Vinil aceta- to	Negro de nigro sina	--	5
55	"	Negro de petró leo	--	3
56	"	--	Acido silici- co.	1
57	"	--	Acido tripoli fosfórico.	1
58	Cloruro de - vinilideno	Negro de nigro sina	--	5
59	"	Negro de alco- hol	--	3
60	"	--	Molibdato só- dico	1

Nota: Los ensayos numerados 54-60 son controles.

EJEMPLO 4

Los mismos autoclaves, utilizados en el ejemplo 1, fueron revestidos con una solución o dispersión de 0,05% de una mezcla consistente en los Compuestos A y B en cantidades -

1 iguales, pero en combinaciones variadas, según se indica en -  
 la Tabla IV, en una cantidad de 0,01 g/m<sup>2</sup>. (como sólido) y -  
 las superficies revestidas fueron desecadas a 70°C durante 60  
 minutos. Entonces, la polimerización de suspensión de cloruro  
 5 de vinilo fue ejecutada de la misma manera y en iguales condi-  
 ciones que en el Ejemplo 1 para comprobar la deposición de in-  
 crustación. Los detalles y resultados se exponen en la Tabla  
 IV.

- T A B L A - IV -

Ensayo n <sup>o</sup>	Compuesto A	Compuesto B	N <sup>o</sup> de lotes
61	Negro de nigrosina	Borato sódico	16
62	Negro de alcohol	Nitrito potásico	12
15 63	Negro de petróleo	Acido silícico	11
64	Gris K Threne	Acido bórico	5
65	Negro de anilina	Acido tripolifosfó- rico	6
20 66	Amarillo R de ali- zarina	Bicromato potásico	5
67	Amarillo G rápido ligero	Acido estánnico	3
68	Amarillo dorado RK de Threne	Silicato sódico	3
25 69	Rojo de pirazolona	Acido titánico	3
70	Naranja permanente GTR	Acido permangánico	2
71	Azul de Ftalociani- na	Acido fosfórico	4
30 72	Amarillo S de naf- tol	Molibdato sódico	3

EJEMPLO 5

Los mismos autoclaves, utilizados como en el Ejemplo 1, se revistieron con los compuestos A y B en combinación, según se indica en la Tabla V y de la misma manera y en iguales condiciones que en el ejemplo 4. Con cada uno de los autoclaves revestidos se efectuó polimerización de emulsión similar a aquella del ejemplo 2. Los detalles y resultados de estos ensayos, se exponen en la Tabla V.

- T A B L A - V -

Ensayo nº	Compuesto A	Compuesto B	Nº de Lotes
73	Negro de nigrosina	Acido tripolifosfórico	4
74	Negro de alcohol	Molibdato sódico	2
75	Negro de petróleo	Nitrito sódico	2
76	Negro de nigrosina	Silicato sódico	4
77	Negro de alcohol	Acido bórico	2

EJEMPLO 6

Los mismos autoclaves, empleados en el Ejemplo 1, fueron revestidos con los compuestos A y B en combinación, según se indica en la Tabla VI, de la misma manera y en iguales condiciones que en el Ejemplo 4. Con cada uno de los autoclaves revestidos se realizó polimerización de suspensión o copolimerización, sustancialmente similares al Ejemplo 3. Los detalles y resultados de los ensayos se exponen en la Tabla VI.

## - T A B L A - VI -

Ensayo nº	Compuesto A	Compuesto B	Nº de Lotes
78	Negro de nigrosina	Acido silícico	7
79	Negro de petróleo	Acido tripolifosfórico	5
80	Negro de nigrosina	Nitrito potásico	7
81	Negro de petróleo	Acido bórico	4
82	Negro de nigrosina	Acido fosfórico	6
83	Negro de alcohol	Molibdato sódico	5
84	Negro de nigrosina	Silicato Potásico	6

Nota: Los ensayos números 78-81 son de la homopolimerización de cloruro de vinilo.

Los ensayos números 82-84 son de la copolimerización de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

EJEMPLO 7

Los mismos autoclaves, empleados en el ejemplo 1, fueron revestidos con una solución de negro de nigrosina en etanol o tolueno, en las cantidades variadas, que se indican en la Tabla VII, seguido de desecación a 70°C durante 60 minutos y, después de ello, se aplicó una solución acuosa al 1% de silicato sódico encima de las superficies revestidas y secadas en una cantidad de 0,05 g/m<sup>2</sup> (como sólido) seguido de desecación a 70°C durante 60 minutos. Entonces, con cada uno de los autoclaves revestidos se efectuó la polimerización de cloruro de vinilo de la misma manera y en iguales condiciones que en el ejemplo 1, para comprobar la deposición de in-

1 crustación. Los detalles y resultados se exponene en la Tabla VII.

- T A B L A - VII -

5	Ensayo n <sup>o</sup>	Cantidad de negro de nigrosina aplicada g/m <sup>2</sup>	N <sup>o</sup> de Lotes
	85	10	2
	86	2	3
	87	1	4
10	88	0,5	5
	89	0,05	5
	90	0,005	3
	91	0,0005	2
15	92	0,5	2
	93	0,5	6
	94	0,01	3

20 Notas: 1) Las soluciones de negro de nigrosina usadas en los ensayos números 85-91, fueron en etanol, mientras que aquellas usadas en los ensayos números 92-94, fueron en tolueno.

25 2) En el ensayo número 93, las superficies de los revestimientos de negro de nigrosina fueron ligeramente tocadas con una pieza de gasa de algodón impregnada en etanol, después de secar.

EJEMPLO 8

30 Se repitieron los mismos procedimientos de revesti-

1 miento y polimerización efectuados en el Ensayo nº 88, del Ejem  
plo 7, excepto que se añadió 5% de peso, 0,1% de peso ó 0,0001%  
de peso, basado en cloruro de vinilo, de silicato sódico, a la  
mezcla de polimerización antes de comenzar la reacción de poli  
5 merización. Como resultado, los números de lotes de polimeriza  
ción, durante los que se impidió la deposición de incrustación  
fueron de 9,7 y 5 respectivamente.

#### EJEMPLO 9

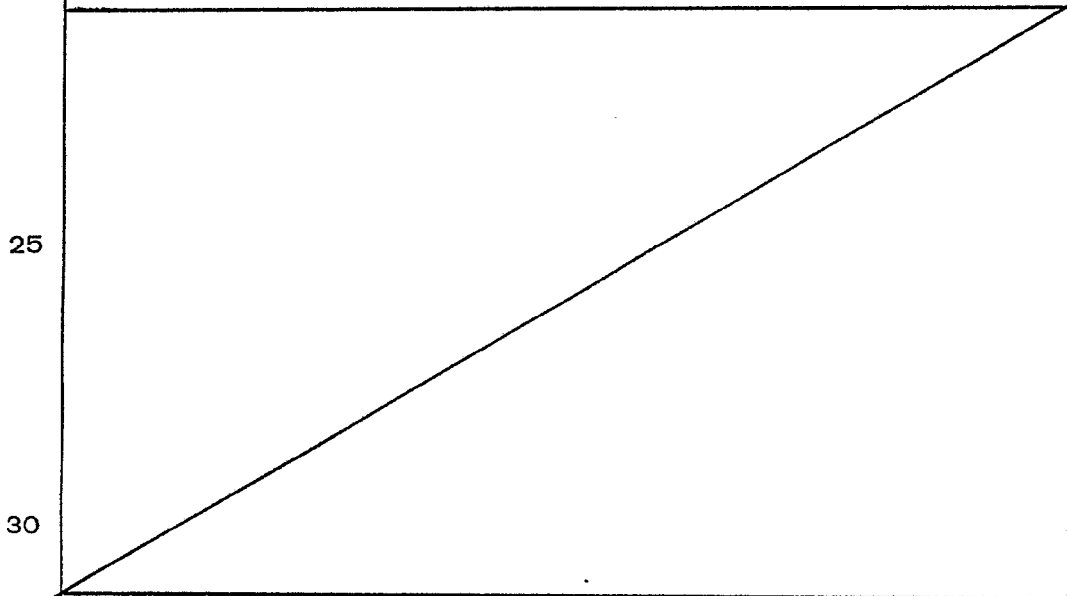
10 Se repitió el mismo procedimiento adoptado en el En  
sayo nº 61, del Ejemplo 4, excepto que las superficies re~~refesti~~--  
das fueron revestidas adicionalmente con negro de nigrosina y  
silicato sódico, de la misma manera y en iguales condiciones -  
15 que en el Ensayo nº 1, del Ejemplo 1. El número de lotes evi--  
tando incrustación de la polimerización fue de 25.

#### EJEMPLO 10

20 A los fines de este ejemplo, se utilizaron recipien  
tes de polimerización de acero inoxidable de 1.000 litros cada  
uno equipados con un agitador del tipo de paletas, teniendo as  
pas de 600 mm. de diámetro. Las superficies de la pared inter  
na de los recipientes y las aspas del agitador y el árbol, fue  
ron revestidos con una solución al 5% en metanol de una mezcla  
25 de Sudan B y nigrosina en las variadas proporciones de mezcla  
en peso, según se indica en la Tabla VIII en una cantidad de -  
0,05 g/m<sup>2</sup> (como sólido) sumando las superficies revestidas un  
total de 4 m<sup>2</sup>. En cada uno de los recipientes de polimeriza -  
30

1 ción así revestidos, se cargaron 500 kg. de agua, en que se -  
había disuelto una o varias sales de metal, según se indican  
en la Tabla VIII, seguido de tratamiento a una temperatura -  
mostrada en la misma tabla, con agitación a un régimen de 110  
5 r.p.m. durante 30 minutos y refrigerando. Después de ello, se  
cargaron 2,2 kg. de sodio lauril sulfato, 3 kg. de cetil alco  
hol, 200 gr. de dimetil valeronitrilo y 200 kg. de cloruro de  
vinilo para realizar la polimerización de suspensión a 50°C -  
10 durante 7 horas de acuerdo con un método convencional. Después  
de haber terminado la reacción, las superficies revestidas -  
fueron lavadas con agua y secadas y después se determinaron -  
los importes de deposición de incrustación, según se expone -  
15 en la Tabla VIII.

Para fines comparativos, se efectuaron ensayos simi  
lares con Sudan B ó nigrosina solas, y no en combinación o sin  
sal metálica alguna. Los resultados también se ilustran en la  
20 tabla.



1

- T A B L A - V I I I -

Ensayo Nº	Proporción de mezcla Sudan B/nigrosina.	Tempera tura	Sal metálica	Canti dad de incrus tación
				(g/m <sup>2</sup> )
95 †	100/0	90°C	Silicato sódico 10 g.	520
96	100/10	"	"	5
97	100/50	"	"	0
98	100/100	"	"	0
10	99	100/500	"	0
100	100/1.000	"	"	20
101 †	0/100	"	"	780
102	100/100	70°C	"	3
103	100/100	50°C	"	10
104	100/100	90°C	Bicarbonato - sódico 20 g.	0
15	105	"	Fosfato prima rio de calcio 20 g.	0
106	"	"	Acetato sódico 20 g.	0
107	"	"	Cloruro ferro so 20 g.	0
20	108	"	Cloruro cálcico 20 g.	0
109	"	"	Sulfato potásico 20 g.	0
110	"	"	Alumbre, 20 g.	0
111	"	"	Carbonato sódico 10 g.	0
25	112 †	0/0	† † (ninguna)	1800
113 †	100/0	† †	(ninguna)	960
114 †	0/100	† †	(ninguna)	1250

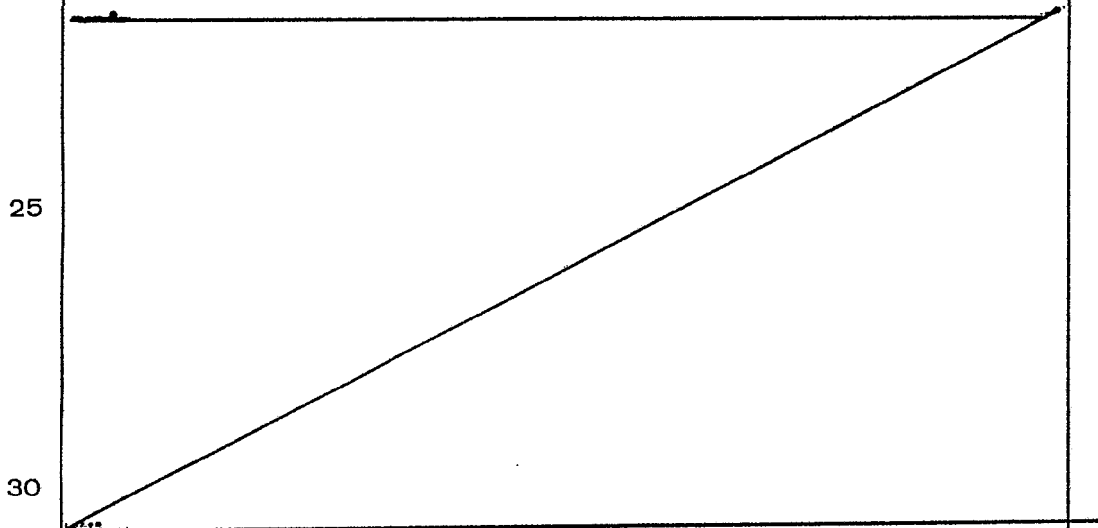
Notas: † Control.

30

1 Notas: + + Ningún tratamiento de calor.

EJEMPLO 11

5 Los mismos recipientes de polimerización, utiliza--  
dos en el Ejemplo 10, fueron revestidos de una manera similar  
con una solución o dispersión al 1% de uno de los disolventes,  
según se indican en la Tabla IX, de un compuesto orgánico polar  
o un tinte orgánico solos o en combinación y con una sal metá  
lica según se indica en la misma tabla, que se habían calenta  
10 do a 90°C durante 30 minutos. Después de haber lavado con agua  
las superficies revestidas, se cargaron 100 kg. de cloruro de  
vinilo, 200 kg. de agua, 0,05 kg. de diisopropil peroxidicarbo  
nato, 1 kg. de sodio dodecilbenceno sulfonato y 1,5 kg. de ce  
15 til alcohol, en cada recipiente de polimerización, seguido de  
polimerización de emulsión a una temperatura elevada, por ejem  
plo, de 45°C, con agitación a un régimen de 110 r.p.m. Durante  
8 horas. Después de completar la reacción, las cantidades de  
deposición de incrustación fueron examinadas y determinadas.  
20 Los resultados se exponen en la Tabla IX.



1

- T A B L A I X -

Ensayo Nº	Compuesto orgánico po- lar/tinte/sal metálica	Proporción de mezcla	Disolvente	Cantidad de in- crusta- ción.
5	115 + (ninguna)	--	(ninguno)	1600
	116 + Sudan B	--	Tolueno	550
	117 + Diaminonaftaleno	--	Metanol	630
	118 + Base de nigrosina	--	Mixto + +	480
	119 + EDTA. 2NA	--	Agua	1100
10	120 + Acido fítico	--	Metanol	980
	121 + Azul de metileno	--	"	690
	122 + Nigrosina	--	Agua	1300
	123 -Sudan B/nigrosina/Na <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	100/5/100	Etanol	23
	124 "	100/50/100	"	0
15	125 "	100/100/100	"	0
	126 "	100/1000/100	"	10
	127 Diaminonaftaleno/nigrosi na/NaHCO <sub>3</sub>	100/100/100	"	0
	128 Base de nigrosina/nigro- sina/NaHCO <sub>3</sub>	"	"	0
20	129 Azul de metileno/nigrosi na/FeCl <sub>2</sub>	"	"	30
	130 Sudan B/ácido fítico/ NaHCO <sub>3</sub>	"	"	63
	131 -naftilamina/EDTA. 2Na/ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	"	Agua	81
	132 Indulina/p-tolueno-ácido sulfónico/NaCl	"	Mixto +++	53
25	133 Castaño de petróleo BB/- Daitophor AN/CaCO <sub>3</sub>	"	"	49
	134 Negro de alcohol/sal de Rochelle/Na <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	"	"	6

30

- 1 Notas: \* Control  
++ Tolueno y metanol  
+++ Etanol y cloruro de metileno.

EJEMPLO 12

5 Los mismos recipientes de polimerización como los -  
utilizados en el Ejemplo 10, fueron revestidos de una manera  
similar con el mismo material utilizado en el Ensayo n<sup>o</sup> 26 -  
del Ejemplo 11, en una cantidad de 0,1 g/m<sup>2</sup> (como sólido). En  
cada uno de los recipientes revestidos fueron cargados 100 kg.  
de cloruro de vinilo, 200 kg. de agua junto con los variados  
10 iniciadores, agentes suspensores y/u otros aditivos o comón-  
meros, según se muestra en la Tabla X, seguido de polimeriza-  
ción de suspensión a una temperatura elevada, por ejemplo, -  
57°C, con agitación a un régimen de 100 r.p.m. durante 10 ho-  
ras. Después de completar la reacción se examinaron y determi-  
naron las cantidades de deposición de incrustación. Los resul-  
15 tados se exponen en la Tabla X.

Como controles, se efectuó una polimerización simi-  
lar usando los mismos aditivos o comónmeros con los recipien-  
tes de polimerización, que había sido revestidos con un sim-  
ple tinte, por ejemplo, base de nigrosina o no se revistieron  
en absoluto. La resultante deposición de incrustación se ha -  
20 ilustrado en la misma tabla X.

En la Tabla X, representan: PVA, acetato de polivi-  
nilo; HPMC, hidroxipropilmetil celulosa; IPP representa di-  
isopropil peroxidicarbonato; LPO representa lauroil peróxido  
y BPO significa benzoil peróxido.

25

30

- T A B L A X -

Ensayo N <sup>o</sup>	Iniciador de polimerizador	Agente suspensor	Aditivo/como número.	Cantidad de incrustación	
				Presente invento. (g/m <sup>2</sup> )	Control (g/m <sup>2</sup> )
135	Dimetil-valerónitrilo - 0,03 kg.	PVA parcialmente saponificado	Vinil acetato 15 kg.	0	190
136	"	"	Vinil acetato 5 kg.	0	130
137	"	HPMC, 0,1 kg.	Monolaurato de sorbitano 0,1 kg.	0	230
138	"	"	Sodio 2-etilhexilsulfo--sucinato 0,1 kg.	0	290
139	IPP, 0,02 kg.	PVA parcialmente saponificado 0,1 kg.	(Ninguno)	0	210
140	LPO, 0,5 kg.	"	(ninguno)	0	330
141	BPO, 0,7 kg.	"	(Ninguno)	0	310
142 +	Dimetil-valerónitrilo 0,3 kg.	"	(Ninguno)	--	1200

Nota: + Control. Ningún revestimiento.

EJEMPLO 13

Los mismos materiales revestidores, que se utilizaron en el Ensayo nº 129, del Ejemplo 11, fueron aplicados sobre las superficies de la pared interna y otras partes, en recipientes combinados para polimerización a granel, siendo el primer recipiente de acero inoxidable, de 2 litros, del tipo vertical y siendo el segundo recipiente del tipo horizontal, de acero inoxidable, de 4 litros. Después, todas las superficies revestidas fueron lavadas con agua y secadas. En el primer recipiente, se cargaron 800 gr. de cloruro de vinilo y 0,4 gr. de dimetil valeronitrilo, seguido de polimerización a granel a 60°C con agitación a un régimen de 900 r.p.m. durante 2 horas. La mezcla de reacción fue transferida al segundo recipiente, que había sido cargado con 800 gr. de cloruro de vinilo y 0,4 gr. de dimetil valeronitrilo, la polimerización fue realizada a 57°C con agitación a un régimen de r.p.m. durante 10 horas. Después de completar la polimerización, se examinó la deposición de incrustación de polímero respecto a cada recipiente de polimerización.

Para comparación se efectuó un ensayo similar sin tratamiento revestidor alguno o con revestimiento con sólo base de nigrosina. Los resultados de los ensayos arriba indicados se exponen en la Tabla XI.

1

- T A B L A X I -

<u>Ensayo n<sup>o</sup></u>	<u>Material de revestimiento</u>	<u>Cantidad de incrustación</u>	
		<u>1<sup>o</sup> recip.</u> (g/m <sup>2</sup> )	<u>2<sup>o</sup> recip.</u> (g/m <sup>2</sup> )
148	Igual que ensayo n <sup>o</sup> 125	0	0
5 149	Igual que ensayo n <sup>o</sup> 129	0	0
150	Igual que ensayo n <sup>o</sup> 136	0	0
151 +	(ninguno)	1.400	2.040
152 +	Base de nigrosina	80	180

Nota: + Control.

10

EJEMPLO 14

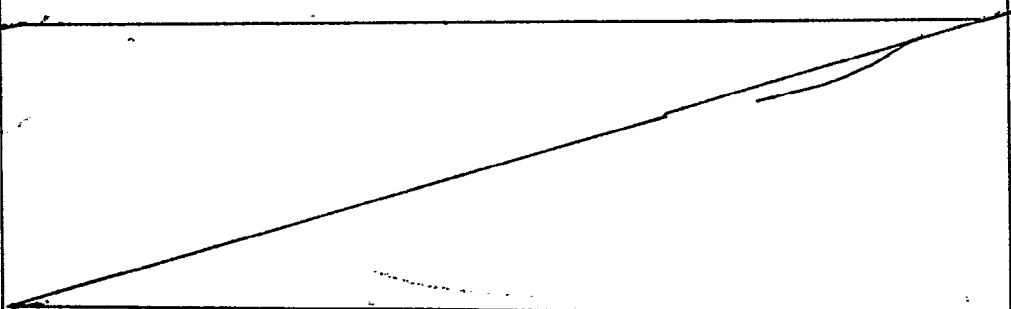
15

20

25

30

Con igual recipiente de polimerización según se revistió y utilizó en el Ensayo n<sup>o</sup> 126 del Ejemplo 11, se efectuó polimerización de suspensión de la misma manera y con los mismos aditivos que en el Ensayo n<sup>o</sup> 137 del Ejemplo 12, durante 10 horas, excepto que en algunos ensayos el material revestidor del Ensayo n<sup>o</sup> 126, fue añadido separadamente a la mezcla de polimerización, en las cantidades variadas, que se indican en la Tabla XII, <sup>y</sup> en los otros ensayos se añadió una sustancia alcalina, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido cálcico o acetato sódico, según se indica en la Tabla. Este lote de polimerización fue repetido para observar la deposición de incrustación a simple vista o de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se exponen en la tabla XII.



- T A B L A - X I I -

Ensayo NO	Cantidad de ma- terial revesti- dor añadido	Sustancia alca- lina y cantidad añadida	Tiempo de adición +	NO de Lotes
	(p.p.m)	(%)		
5 153	(ninguno)	(ninguno)	--	3
154	10	(ninguno)	--	4
155	50	(ninguno)	--	6
156	100	(ninguno)	--	8
157	(ninguno)	NaOH, 0,01	0	8
158	(ninguno)	NaOH 0,01	1hora	6
159	(ninguno)	NaOH 0,01	2horas	5
160	(ninguno)	NaOH, 0,01	3horas	4
161	(ninguno)	NaOH 0,05	0	10
10 162	(ninguno)	NaOH 0,1	0	13
163	(ninguno)	Ca(OH) <sub>2</sub> , 0,05	1hora	8
164	50	CH <sub>3</sub> COONa, 0,1	1hora	16

Notas: Las cantidades en p.p.m. ó % se basan en el peso de mo-  
número de cloruro de vinilo.

+ El número de horas o las horas transcurridas desde el -  
comienzo de cada lote de polimerización.

- N O T A -

La presente patente de invención comprende las si- -  
guientes reivindicaciones:

1.- Método para la polimerización de clo-  
ruro de vinilo, solo o mezclado con monómero o monómeros copo-  
limerizables en la presencia de un iniciador de polimerización,  
caracterizado porque se someten, antes de las polimerización,  
las superficies de las paredes internas y otras partes del -  
reactor de polimerización, que se pongan en contacto con el mo-  
número o monómeros, a tratamiento con

1 (a) Por lo menos un compuesto orgánico, seleccionado del grupo consistente en compuestos orgánicos polares y tintes orgánicos, y

5 (b) Por lo menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en haluros, hidróxidos, óxidos y carboxilatos, de cualesquiera elementos metálicos y oxoácidos de aquellos elementos, que pertenecen a los periodos segundo a sexto de los grupos IIB y III hasta VI de la Tabla Periódica, y sales inorgánicas de los oxoácidos.

10 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende el revestir dichas superficies con una solución o dispersión del compuesto (a) y poniendo en contacto las superficies así revestidas con una solución o dispersión del compuesto (b).

20 3.- Método según la reivindicación 1 caracterizado porque comprende revestir dichas superficies con una solución o dispersión de los compuestos (a) y (b) disueltos o dispersos en un disolvente y calentados a una temperatura desde 50 a 100°C durante más de 10 minutos.

25 4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende revestir dichas superficies alternativamente con una solución o dispersión del compuestos (a) y con una solución o dispersión del compuesto (b)

30 5.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque las superficies revestidas con una solución o dispersión del compuesto (a) se someten a calentamiento a una tempe



1 ratura desde 50 a 100° C durante más de 10 minutos ba-  
jo contacto con una solución o dispersión del compuesto -  
(b).

5 6.- Método según la reivindicación 4, carac-  
terizado porque las superficies revestidas con la solución  
de los compuestos (a) y (b) se someten a calentamiento -  
a una temperatura desde 50 a 100° C durante más de 10 mi-  
nutos.

10 7.- Método según la reivindicación 1, caracteri-  
zado porque dicho tratamiento comprende por lo menos dos -  
de los procedimientos.

15 (a) Revestir dichas superficies con una solución  
o dispersión de dicho compuesto (a) y poner en contacto las  
superficies, así revestidas, con una solución o dispersión  
del compuesto (b).

20 (b) Revestir dichas superficies con una solución  
o dispersión de los compuestos (a) y (b) disueltos o disper-  
sos en un disolvente y calentados a una temperatura desde -  
50 a 100° C durante más de 10 minutos, y

(c) Revestir dichas superficies alternativamente  
con una solución o dispersión del compuesto (a) y con una so-  
lución o dispersión del compuesto (b).

25 8.- Método según la reivindicación 3, caracteriza-  
do porque las cantidades de los compuestos (b) y (a) están  
en una proporción desde 0,01: 1 a 50:1 de peso.

30 9.- Método según la reivindicación 4, caracterizado  
porque las cantidades de los compuestos (b) y (a) están en una

1 proporción de 0,1:1 a 500:1 de peso.

10.- Método según la reivindicación 1, caracteriza--  
do porque dicho tratamiento comprende el revestir dichas super  
ficies por lo menos con dos compuestos (a) siendo una soluble  
5 en agua y el otro u otros siendo insolubles en agua

11.- Método según la reivindicación 1, caracterizado  
porque por lo menos uno de los compuesto(a) y (b) se añade a -  
la mezcla de polimerización.

10 12.- Método según la reivindicación 1, caracterizado  
porque dicho compuesto orgánico polar es por lo menos una se--  
leccionado del grupo consistente en compuestos orgánicos conte  
niendo nitrógeno, compuestos orgánicos conteniendo azufre, com  
15 puestos orgánicos conteniendo oxígeno, compuestos orgánicos -  
conteniendo fósforo, alquitranes, peces, rosinas y ceras.

13.- Método según la reivindicación 1, caracterizado  
porque dicho tinte orgánico es por lo menos uno seleccionado del  
20 grupo consistente en tintes azo, tintes de antraquinona, tintes  
de índigo, tintes de sulfuro, tintes de ftalocianina, tintes -  
de difenilmetano, tintes de trifenilmetano, tintes nitro, tin-  
tes nitroso, tintes de tiazol, tintes de xanteno, tintes de acri  
dina, tintes de azina, tintes de oxacina, tintes de tiazina, -  
25 tintes de benzoquinona, tintes de naftoquinona, y tintes de -  
cianina.

14.- Método según la reivindicación 1, caracterizado  
porque dicho tinte orgánico es por lo menos uno seleccionado -  
30 del grupo consistente en Amarillo G brillante directo, Amari--

1 llo 2G claro ácido, Amarillo 4G levafix, Naranja G Brillante -  
Procion, Escarlata GS Rápido Directo, Burdeos NS Directo, Es--  
calata 3R Brillante, Rojo B de Alizarina Acido, Azul GL Turco  
5 Directo, Azul 3G Cibacron, Blankophor B, Nigrosina, Sirius G,  
Grisanina G, Amarillo GG rápido Directo, Amarillo G de Cromo,  
Amarillo ME de Cromo, Eosina G, Flavina 8G Básica, Amarillo 3G  
de Astrazon. Rodamina 6GCP, Safranina T, Rodamina B, Daitophor  
AN, Auramina Concetrada, Crisoidina y Castaño BG Bismark.

10 15.- Método según la reivindicación 12, caracteriza-  
do porque dicho compuesto orgánico conteniendo nitrógeno es -  
por lo menos uno seleccionado del grupo consistente en compues-  
tos teniendo un grupo amino, imino, azo, nitro, nitroso o azo<sup>4</sup>  
15 metina o un anillo de azina y compuestos cuaternarios de amonio.

16.- Método según la reivindicación 12, caracterizado  
porque dicho compuesto orgánico conteniendo azufre es por lo -  
menos uno seleccionado del grupo consistente en compuestos te-  
20 niendo un grupo de tiocarbonilo, tioéster o tioalcohol.

17.- Método según la reivindicación 12, caracterizado  
porque dicho compuesto orgánico conteniendo oxígeno es por lo  
menos uno seleccionado del grupo consistente en quinonas, ceto-  
25 nas, aldehidos, éteres, alcoholes y sus sales de álcali, éste-  
res, ácidos carboxílicos y sus sales , sulfóxidos y oximas.

18.- Método según la reivindicación 12, caracteriza-  
do porque dicho compuesto orgánico conteniendo fósforo es por  
lo menos uno seleccionado del grupo consistente en ésteres de  
30 ácido fosfórico y polifosfórico y sus sales de metal de álcali

1 o de amonio.

5 19.- Método según la reivindicación 12, caracteriza-  
do porque dicho compuesto orgánico conteniendo nitrógeno es -  
por lo menos uno seleccionado del grupo consistente en azome-  
tano, azobenceno, nitrobenzeno, nitrosobenceno, monoamino-mo-  
nonitrazobenceno, pizacina, piridina, tiazina, anilina, oxazi-  
nas (morfolina, etc.), benzal anilina, EDTA,  $\alpha$  - y  $\beta$ -naftil -  
aminas, etanol amina, dietanol amina, toluidina, azul de meti-  
10 leno, negro de nigrosina, negro de petróleo, negro de alcohol  
diaminonaftalenos, difenil amina, hidrazina, N,N-dimetilanili-  
na, urea, laurilamina, cetiltrimetilamonio cloruro, poliami-  
das y polietileno iminas.

15 20.- Método según la reivindicación 12, caracteriza-  
do porque dicho compuesto orgánico conteniendo azufre, está -  
seleccionado del grupo consistente en ácido tioglicólico, tio-  
urea, ácido tiocarbanílico, ácido tiocarbámico, ácido tioben-  
20 zóico, dialquil tioéteres, alquilmercaptanos, polisulfuros, po-  
lisulfonas y ácidos sulfónicos y sus sales.

25 21.- Método según la reivindicación 12, caracteriza-  
do porque dicho compuesto orgánico conteniendo oxígeno está -  
seleccionado del grupo consistente en p-benzoquinona, antra-  
quinona, benzofenona, acetofenona, diisopropilcetona, formal-  
dehido, acetaldehido, benzaldehido, octil, alcohol, cetil al-  
cohol, bencil alcohol, fenol cresol, hemateina, propargil al-  
cohol, hidroquinona, fluoresceina, etileno glicol, pentaeri-  
30 tritol, glucosa, sucrosa, polivinil alcohol, diisopropil éter,

1 difenil éter, éteres de celulosa, amilacetato etilbenzoato, -  
ácido esteárico, ácido benzóico, ácido silicílico, ácido maléi-  
co, ácido oxálico, ácido tartárico, sal de Rochelle, ácido su-  
5 ccínico, ácido málico, ácido isonicotínico, fenilglicina, áci-  
do 30xi-2-naftóico, ácido gálico, poliacetales y ácido polia-  
crílico.

22.- Método según la reivindicación 18, caracteriza-  
do porque dicho éster de los ácidos fosfóricos y polifosfóri-  
10 cos se selecciona del grupo consistente en monolauril fosfato,  
sorbitan hexametafosfato, polioxietileno sorbitan trifosfato -  
y ácido fítico.

23.- Método según la reivindicación 1, caracterizado  
15 porque dichos hidróxidos, óxidos, haluros, y carboxilatos de -  
elementos de metal, se seleccionan del grupo consistente en -  
fluoruro sódico, acetato sódico, cloruro ferroso, cloruro cálcico,  
cloruro potásico, tartrato sódico, cloruro sódico, aceta-  
20 to de calcio, dióxido de titanio, oxalato sódico, cloruro de -  
aluminio, cloruro cúprico, dióxido de manganeso, octoato de hie-  
rro, y cloruro estánnico.

24.- Método según la reivindicación 1, caracterizado  
25 porque dicho oxoácido se selecciona del grupo consistente en -  
ácido zíncico, ácido bórico, ácido aluminico, ácido carbónico,  
ácido silicío, ácido estánnico, ácido titánico, ácido fos fóri-  
co, ácidos fosfóricos deshidratados, ácido fosfórico condensa-  
do, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido crómico, ácido molib-  
30 dico, ácido tungstico, ácido mangánico, ácido clórico, ácido -  
permangánico, ácido bicrómico, ácido nitroso, ácido hiponitro-

1 so, ácido fosforoso, ácido hipofosfórico, y ácido hipofosforo  
so.

5 25.- Método según la reivindicación 1, caracteriza-  
do porque dichos compuestos (a) ó (b) ó una solución o disper-  
sión mixta y calentada de los compuestos (a) y (b) se añade a  
la mezcla de polimerización en una cantidad, que no exceda de  
100 partes por millón basado en el peso de monómero o monóme-  
ros.

10 26.- Método para la polimerización de cloruro de vi-  
nilo.

Según se describe y reivindica en la presente memo-  
ria descriptiva.

15 Consta la presente memoria de cuarenta y una hojas  
foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

MADRID

26 DIC 1975

CARLOS ROER  
P. F.

Fdo.: Pedro Matamoros

20

25

30