



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	6281	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	23 MAR 1976		

PATENTE DE INVENCION

F. 4-3-77

30	PRIORIDADES:	32	PAIS
31	NUMERO	33	FECHA
	50-35076		24-3-1975
	(Reivindicaciones: 1,4,17,35,36).		JAPON.
	50-38988		31-3-1975
	(Reivindicaciones: 1,2,3,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36).		JAPON.

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

54	TITULO DE LA INVENCION
	Procedimiento para la polimerización a granel de cloruro de vinilo.

71	SOLICITANTE (S)
	SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (de nacionalidad japonesa).

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	TOKYO (JAPON) 64, Otemachi, 2-Chome, Chiyoda-ku.

72	INVENTOR (ES)
	1.- Kinya OGAWA. 4.- Satoshi MUWATA. 2.- Kazuhiko KURIMOTO. (todos de nacionalidad japonesa). 3.- Yoshitugu EGUCHI.

73	TITULAR (ES)
	SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

74	REPRESENTANTE
	D. Carlos ROEB UNGENWER.

1 Monómero de cloruro de vinilo o una mezcla monó-
mera compuesta principalmente de cloruro de vinilo, se poli-
meriza a granel en un recipiente de polimerización, cuyas pa-
redes internas y otras superficies, que entran en contacto
5 con el monómero o los monómeros, se revisten con uno o varios
compuestos inorgánicos u orgánicos específicamente selecciona-
dos, teniendo una solubilidad mayor que 0,5 g en 100 g de
agua a 25° C y con un punto de ebullición superior a 60° C.
Este método de polimerización a granel sirve para reducir
10 grandemente la deposición de incrustación de polímero sobre las
paredes y otras superficies del recipiente, mientras que la
incrustación de polímero depositada puede ser fácilmente se-
parada y alajada, meramente lavando con agua a presión o so-
plando con chorro de gas, y puede producirse polímero de al-
15 ta calidad.

Base del invento.

Este invento se relaciona con un método o proce-
dimiento mejorado para la polimerización a granel de monómero
de cloruro de vinilo o de una mezcla monómero compuesta princi-
20 palmente de cloruro de vinilo.

En la polimerización a granel de cloruro de vini-
lo de la técnica anterior es usual que, incrustación de polí-
mero, se deposite sobre las paredes internas de un recipiente
de polimerización y las superficies de las aspas de agitador
25 y otros accesorios en contacto con el monómero. Por lo tanto,
es necesario limpiar el recipiente de polimerización y los
accesorios después de cada uno o varios de los lotes de poli-
merización. El trabajo de limpieza usualmente requiere una
30 gran cantidad de trabajo y tiempo. Además, la deposición de

1 incrustación de polímero sobre las paredes internas del reci-
 piente de polimerización reduce la transferencia de calor de
 las paredes del recipiente, dando por resultado, por consi-
 guiente, la rebaja de la productividad de las instalaciones y,
5 por otra parte, cualquier incrustación liberada, que entre en
 el producto polímero, ocasionará la reducción de su calidad.
 Lo que es peor, la limpieza o desincrustación causaba un pro-
 blema sanitario muy serio a los trabajadores, debido a la to-
 xicidad del monómero de cloruro de vinilo, absorbido en la
10 incrustación de polímero.

 De acuerdo con ello, se han hecho varios inten-
 tos para impedir la deposición de incrustación de polímero en
 la polimerización a granel del cloruro de vinilo mejorando los
 diseños de las aspas de agitador y otros accesorios. Sin em-
15 bargo, hasta ahora no se ha conseguido ningún éxito particu-
 lar.

Objetos del invento.

 Por lo tanto, es un objeto primario de este in-
 vento procurar un método para la polimerización a granel de
20 monómero de cloruro de vinilo o una mezcla monómero, compues-
 ta principalmente de cloruro de vinilo, en que se reduce gran-
 demente la deposición de incrustación de polímero sobre las
 superficies del reactor de polimerización, es decir las pare-
 des internas del recipiente de polimerización y otras superfi-
25 cias, que éntren en contacto con el monómero o los monómeros.

 Otro objeto de este invento es procurar un méto-
 do para la polimerización a granel de monómero de cloruro de
 vinilo o una mezcla monómera, compuesta principalmente de clo-
30 ruro de vinilo, en que la eficacia de la producción del reci-

1 piente de polimerización puede incrementarse notablemente con
la producción de polímero de cloruro de vinilo o copolímero de
cloruro de vinilo en un tiempo de ciclo relativamente breve
de lotes de polimerización.

5 Todavía otro objeto de este invento es procurar
un método para la polimerización a granel de monómero de clo-
ruro de vinilo o de una mezcla monómero, compuesta principal-
mente de cloruro de vinilo, en que puede producirse un políme-
ro o copolímero de cloruro de vinilo de calidad altamente me-
10 jorada de modo fácilmente económico.

Resumen del invento.

De acuerdo con el método del presente invento,
los objetos precedentes pueden alcanzarse fácilmente revis-
tiendo las paredes internas del recipiente de polimerización
15 y de otras superficies, que se pongan en contacto con el monó-
mero o los monómeros, antes de la polimerización, con uno o
varios de los compuestos inorgánicos y orgánicos, específica-
mente seleccionados teniendo una solubilidad mayor que 0,5
g. en 100 g. a 25°C y un punto de ebullición mas alto que 70°C.
20 C.

Los compuestos empleados al propósito en el pre-
sente invento, se seleccionan de los compuestos categóricamen-
te enumerados mas abajo bajo las limitaciones en su solubili-
dad y punto de ebullición, según se ha expuesto arriba.
25

(a). Hidróxidos de metales de álcali y metales
alcalino-térreos.

(b). Acidos conteniendo metal y sus sales de me-
tal de álcali.

30 (c). Acido fosfórico, ácidos polimetáfosfóricos

1 y ácidos polifosfóricos.

(d). Sales de metal de álcali de ácido carbónico, ácido fosfórico, ácido polimetafosfórico, y ácidos polifosfóricos.

5 (e). Sulfatos, nitratos y haluros de metales distintos a aquellos pertenecientes al 5º grupo de la tabla periódica y sus dobles sales.

(f). Tiocianato, ferrocianuro y ferricianuros de metales de álcali y sus sales dobles.

10 (g). Ácidos carboxílicos, ácido aminocarboxílico, ácidos sulfónicos orgánicos y sus sales de metal de álcali.

(h). Alcoholes alifáticos polivalentes.

(i). Fenoles y sus derivados.

15 (j). Polímeros superiores solubles en agua.

(k). Agentes superficie activos solubles en agua.

(l). Tintes solubles en agua.

20 (m). Otros compuestos orgánicos e inorgánicos solubles en agua.

Descripción detallada de las ejecuciones preferidas.

25 En lo que sigue se exponen los ejemplos de cada uno de los grupos categóricos de los compuestos arriba enumerados.

30 (a) Hidróxidos de metales de álcali y metales alcalino-térreos: hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de estroncio e hidróxido de bario. Hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio no son

1 adecuados debido a su baja solubilidad en agua.

(b). Acidos conteniendo metal y sus sales de metal de álcali: ácido bórico, boratos, silicatos, titanatos, cromatos, bicromatos, manganatos, permanganatos, molibdatos, tungstatos, fosfotungstatos, fosfomolibdatos, alúminatos y estannatos de metales de álcali, seleccionados entre sodio, litio y potasio.

(c). Acido fosfórico, ácido polimetafosfórico, y ácidos polifosfóricos: ácido (orto) fosfórico, ácido hipofosfórico, ácido hipodifosfórico, ácido fosforoso, ácido difosforoso, ácido pirofosforoso, ácido hipofosfórico, ácido ultrafosfórico, ácidos polimetafosfóricos, representados por la fórmula general $(\text{HPO}_3)_m$, donde m es un número entero de 1 a 12 inclusive, tal como ácido metafosfórico, ácido trimetafosfórico, ácido tetrametafosfórico y ácido hexametafosfórico y ácidos polifosfóricos representados por la fórmula general $\text{H}_n + 2^n \text{P}_n \text{O}_{3n} + 1$, donde n es un número entero positivo de por lo menos 2, tal como ácido pirofosfórico, ácido trifosfórico y ácido tetrafosfórico.

(d). Sales de metal de álcali de ácidos carbónicos, ácido fosfóricos, ácidos polimetafosfóricos y ácidos polifosfóricos: carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de sodio, fosfato de potasio, metafosfato de sodio, trimetafosfato de sodio, tetrametafosfato de sodio, hexametafosfato de sodio, pirofosfato de sodio, trifosfato de sodio y tetrafosfato de sodio.

(e). Sulfatos, nitratos y haluros de metales distintos a aquellos pertenecientes al 5º grupo de la tabla periódica y sus sales dobles, sulfato de litio, nitrato de li-

1 tio, cloruro de litio, sulfato de sodio, nitrato de sodio, clo-
ruro de sodio, fluoruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de
sodio, sulfato de potasio, nitrato de potasio, cloruro de po-
5 tasio, fluoruro de potasio, bromuro de potasio, yoduro de po-
tasio, sulfato de cobre, nitrato de cobre, cloruro de cobre,
nitrato de plata, sulfato de magnesio, nitrato de magnesio,
cloruro de magnesio, nitrato de calcio, cloruro de calcio, ni-
trato de bario, cloruro de bario, sulfato de zinc, nitrato de
10 zinc, cloruro de zinc, sulfato de aluminio, nitrato de alumini-
o, cloruro de aluminio, sulfato de titanio, sulfato de esta-
ño, nitrato de estaño, cloruro de estaño, sulfato de hierro,
nitrato de hierro, cloruro de hierro, sulfato de níquel, nitra-
to de níquel, cloruro de níquel, sulfato de cobalto, nitrato
de cobalto, cloruro de cobalto, sulfato de cromo, nitrato de
15 cromo, cloruro de cromo, cloruro de molibdeno, sulfato de man-
ganeso, nitrato de manganeso, cloruro de manganeso, sulfato
de platino, nitrato de platino, cloruro de platino, nitrato
de estroncio, cloruro de estroncio, sulfatos de elementos de
tierras raras, nitratos de elementos de tierras raras, cloru-
20 ros de elementos de tierras raras, sulfatos de circonio, ni-
trato de circonio, cloruro de circonio, cloruro de tungsteno,
sales de Mohr, alum de potasio, alum de sodio, alum de amonio
y alum de hierro y amonio.

25 (f). Tiocianatos, ferrocianuros y ferricianuros
de metal de álcali y sus sales dobles: tiocianato de sodio,
tiocianato de potasio, ferrocianuro de sodio, ferrocianuro de
potasio, ferricianuro de potasio y sal de Reinecke.

30 (g). Acidos carboxílicos, ácidos aminocarboxíli-
cos y ácidos sulfónicos orgánicos y sus sales de metal de ál-

1 cali: ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido tar-
tárico, ácido succínico, ácido maléico, ácido salicílico, áci-
do 1-naftil-amina-2-sulfónico, ácido 2-nitrobencenosulfónico,
ácido glicólico, ácido glucónico y ácido glutámico y formatos,
5 acetatos, oxalatos, tartratos, benzoatos, succinatos, maleatos,
salicilatos, alquilbencenosulfonatos, 1-naftilamina-2-sulfo-
natos, 2-nitrobencenosulfonatos, gluconatos, glutaminatos, sti-
renodiaminátetraacetatos, glicolatos, tioglicolatos y formal-
dehidsulfoxilatos de metales de álcali seleccionados entre li-
10 tío, sodio y potasio y rongalita.

(h). Alcoholes alifáticos polivalentes: glicerina,
manitol, sorbitol, glucosa, etilenoglicol, propilenoglicol y
sucrosa.

(i). Fenoles y sus derivados: fenol, hidroquinona,
15 resorcinol, pirocatechol, pirogalol, 2-amino-fenol y 3-amino-
fenol.

(j). Polímeros superiores solubles en agua: gela-
tina, goma arábica y almidón como polímeros superiores natura-
les; sal de sodio, de carboximetilcelulosa y metilcelulosa co-
20 mo polímeros superiores semi-sintéticos y óxido de polietileno,
polivinil alcohol, poliacrilamida y ácido poliacrílico, como
los polímeros superiores sintéticos.

(k). Agentes superficie activos solubles en agua:
ésteres de ácidos grasos de polioxietileno sorbitano, tales
25 como monoestearato de polioxietileno sorbitano y menolaurato
de polioxietileno sorbitano, ésteres de ácido graso de polioxi-
etileno, tales como estearato de polioxietileno y laurato de
polioxietileno, ésteres de alcohol alifático de polioxietileno
tales como lauril éter de polioxietileno y cetil éter de poli-
30

1 oxietileno, alquil fenil ésteres de polioxietileno, tales como
nonilfeniléter de polioxietileno, y octilfeniléter de polio-
xietileno y ésteres de ácido graso de polioxietileno y glice-
5 rina, tales como monoestearato de polioxietileno glicerina,
como agentes superficie activos no iónicos, solubles en agua;
sales de metal de álcali de ácidos grasos superiores, tales
como estearato de sodio, sales de metal de álcali de ácidos
sulfónicos orgánicos, tales como sodio-4-dodecil sulfonato y
10 sales de metal de álcali de ácidos alquilsulfúricos, tales co-
mo laurilsulfato de sodio, como agentes superficie activos
aniónicos solubles en agua; sales de alquilemina, tales como
hidrocloruro de lauril-amina y acetato de dodecilamina, sales
de alquilpiridinio, tales como cloruro de cetilpiridinio y bro-
15 muro de cetilpiridinio, y sales cuaternarias de amonio, tales
como cloruro de alquildimetilbencilamonio y bromuro de cetiltri-
metilamonio como agentes superficie activos catiónicos, solu-
bles en agua; y derivados de glicina y derivados de ácido po-
liaminomonocarboxílico como agentes superficie activos anfó-
líticos solubles en agua.

20 (1). Tintes solubles en agua: negro rápido ácido
BR, verde complejo ácido BL, verde de cianamina ácido G, ver-
de claro SF y azul soluble I como tintes ácidos solubles en
agua; amarillo cromo G, amarillo cromo M, negro azul cromo BC,
25 castaño cromo RH, amarillo claro rápido G, amarillo rápido R,
y rojo de alizarina, como tintes mordentes ácidos solubles en
agua; amarillo Astrazon 3 G, amarillo Astrazon 5 G, cianina
básica 6 G, azul de metileno, furanina básica 8 G y violeta
de metilo como tintes básicos solubles en agua; castaño rápi-
30 do directo, castaño RT, verde oscuro directo B, azul de cobre

1 directo 8B, azul cielo directo 5 B, azul rápido directo G y
violeta directo N como tintes directos solubles en agua y ama-
rillo Procion Ma, amarillo Remazol G y rojo Remazol 3 B, como
tintes reactivos solubles en agua.

5 (m). Otros compuestos orgánicos e inorgánicos so-
lubles en agua: sal de purpúreo, anhídrido de anilina,
carbonato de guanidina y ácido sulfámico.

De acuerdo con este invento, por lo menos un com-
puesto seleccionado entre los compuestos arriba descritos, se
10 aplica sobre las varias superficies, que entran en contacto
con monómero o monómeros, es decir las paredes internas del
recipiente de polimerización, las superficies del árbol agita-
dor y aspas y las superficies de otros accesorios auxiliares,
tales como un condensador, un cambiador térmico, válvulas, tu-
15 berías conductoras, pruebas palpadoras y mamparos, seguido de
deseccación cuando el compuesto está en la forma de una solu-
ción y después de ello el o los monómeros se cargan dentro
del recipiente así revestido y se inicia la polimerización a
granel en presencia de un iniciador de polimerización.

20 Los compuestos de revestimiento de acuerdo con
este invento pueden ser empleados como una solución en un di-
solvente si fuera necesario, dependiendo de la naturaleza de
los compuestos. Ejemplos de los disolventes útiles para el
25 propósito, incluyen agua, alcohol, tales como metanol y etano,
ésteres tales como etil acetato y cetonas, tales como acetona
y metiletiletona.

Pueden realizarse operaciones de revestimiento
por un método acostumbrado, por ejemplo, revestimiento de ce-
30 pillo o revestimiento de pulverización. En otras palabras,

1 pueden emplearse cualesquiera técnicas de revestimiento con-
vencionales, en tanto que se procuren revestimientos uniformes
sobre las varias superficies, es decir, las paredes internas
del recipiente de polimerización, aspas del agitador, etc. La
5 operación de revestimiento va seguida preferentemente de dese-
cación, en especial cuando se emplea el compuesto revestidor
como una solución calentando a una temperatura desde temperatu-
ra ambiente a 100°C durante un tiempo desde media hora hasta
2 horas.

10 Las cantidades de los compuestos revestidores pue-
den variar en el alcance desde 0,005 a 500 g/m² o preferente-
mente desde 0,05 a 100 g/m². Si la cantidad es menor que lo
arriba indicado, el efecto preventivo de la deposición de in-
15 crustación es insuficiente y es algo difícil la desincrusta-
ción de la incrustación una vez depositada. Por otra parte, un
importe demasiado grande del compuesto revestidor tiende a
dar algunos efectos adversos sobre la calidad de los productos
polímeros resultantes.

20 Las técnicas para la polimerización a granel del
monómero o de los monómeros son convencionales. Es decir, des-
pués de acabar la operación de revestimiento, el aire dentro
del recipiente de polimerización se remplacea con nitrógeno,
el monómero o los monómeros y el iniciador de polimerización
25 se cargan en el recipiente y se comienza la polimerización
bajo agitación y elevando la temperatura.

El método del presente invento es aplicable no so-
lo a la homopolimerización de monómero de cloruro de vinilo a
granel, sino también a la copolimerización del monómero de
30 cloruro de vinilo con otros monómeros o monómeros copolimeri-

1 zables a granel. Ejemplos de los monómeros copolimerizables
son haluros de vinilo, distintos a cloruro de vinilo, tales
como fluoruro de vinilo y bromuro de vinilo, olefinas, tales
5 como etileno, propileno y n-buteno, ésteres de vinilo, tales
como acetato de vinilo, propionato de vinilo y laurato de vi-
nilo, ácidos olefínicamente insaturados y sus ésteres, tales
como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acri-
lato de etilo y metil metacrilato, éteres de vinilo, tales
10 como éter de metilvinilo y éter de etilvinilo, ácidos bibási-
cos insaturados y sus derivados, tales como ácido maléico, áci-
do fumárico y anhídrido maléico, aromáticos de vinilo, tales
como estireno y -metil estireno, nitrilos insaturados, ta-
les como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y haluros de vini-
lido, tales como cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilido-
15 no. Cuando estos comonómeros son empleados en combinación con
cloruro de vinilo, la cantidad de los comonómeros es usual-
mente menor que 50% de peso del importe total de la mezcla de
monómero.

20 Los iniciadores de polimerización, adecuados pa-
ra el uso en el método del presente invento, son preferenta-
mente iniciadores de radical libre, solubles en el monómero.
Sus ejemplos son, peróxidos de acilo, tales como peróxido de
lauroilo y peróxido de benzoilo, peroxiésteres de ácidos or-
25 gánicos, tales como peroxipivalato de butilo terciario, pero-
xibicarbonatos tales como diisopropil peroxidicarbonato, pero-
xidicarbonatos de di-secundario butilo, y peroxidicarbonatos
de di-2-etilhexilo, compuestos azo, tales como azobisisobuti-
ronitrilo, azobismetoxidimetil-valeronitrilo y azobisdimetil
30 valeronitrilo y acilalquilsulfonil-peróxido, tal como acetil-

1 ciclohexil sulfonilperóxido. Los iniciadores de polimerización se emplean usualmente en una cantidad, que alcanza desde 0,005% hasta 3% de peso basado en el peso del monómero o de la mezcla de monómeros.

5 El recipiente, en que se realiza la polimerización a granel de monómero de cloruro de vinilo o de una mezcla del mismo con un monómero o varios monómeros copolimerizados, de acuerdo con el método del presente invento, no está particularmente limitado a este diseño; puede ser un reactor
10 adecuado para la ejecución de la polimerización con una mezcla de polimerización compuesta en su mayor parte del monómero o de los monómeros sin uso de cantidad sustancial de un medio líquido para los propósitos de eliminación de calor y formación de gotitas de monómero. El recipiente propiamente
15 dicho usualmente está forrado de vidrio o hecho de acero inoxidable y equipado con un condensador, un agitador, un cambiador térmico, una bomba, válvulas tuberías conductoras, instrumentos medidores manparos y otros auxiliares. Naturalmente, los recipientes de polimerización con materiales de
20 revestimiento distinto al vidrio o al acero inoxidable, por ejemplo, con resinas sintéticas pueden emplearse. Es aconsejable, con el fin de obtener mejores resultados, que el reactor esté diseñado de tal modo, que no se formen en su interior "espacios muertos" o lugares difícilmente alcanzados
25 por la fuerza de agitación. El procedimiento de la polimerización a granel de acuerdo con el presente invento puede realizarse bien sea en una etapa simple o en una operación de dos etapas. Se dan ventajas por el procedimiento del presente
30 invento, en que la deposición de incrustación de polif-

1 meros sobre las paredes internas y otras superficies se redu-
cen grandemente. Cuando se encuentra una pequeña cantidad de
deposición de incrustación sobre las paredes, la incrustación
puede ser fácilmente eliminada meramente lavando con agua a
5 presión relativamente baja o soplando con un chorro de gas,
sin desmontar el reactor, para volver a obtener superficies
satisfactoriamente limpias con un lustre metálico vivo. Así
el tiempo y la mano de obra para la limpieza del reactor de
polimerización después de cada uno de los lotes de polimeri-
10 zación se economizan grandemente, conduciendo a la producti-
vidad notablemente incrementada del procedimiento de polimeri-
zación.

Este invento ahora se ilustrará ulteriormente con
referencia a los siguientes ejemplos.

15

Ejemplo 1.

20

25

30

Se utilizó un autoclave vertical de acero inoxi-
dable de 2 litros, equipado con un agitador de aspa de turbi-
na y un autoclave horizontal de acero inoxidable de 4 litros,
equipado con un agitador de bastidor. Las paredes internas
de cada autoclave y otras superficies que entran en contacto
con el monómero fueron revestidas con una solución al 5% de
cada uno de los compuestos indicado en la tabla I en una can-
tidad de $2,0 \text{ g/m}^2$ como sólido, seguida de desecación a 70°C
durante 1 hora. Después de haberse excluido el oxígeno en el
interior del primer autoclave por evacuación y sustitución
con nitrógeno, se cargaron 1.000 gr. de monómero de cloruro de
vinilo y 0,150 gr. de azobismetoxidimetilvaleronitrilo, en el
autoclave para realizar polimerización a granel con la velo-
cidad del agitador de 1.000 revoluciones por minuto a 62°C

1 durante 1 hora, después de lo cual el polimerizado fue transferido al segundo autoclave.

5 Chorros de agua a diferente presión fueron aplicados sobre la superficie en el primer autoclave después de haberse purgado cualquier monómero residual, para observar la extensión de la separación de incrustación de polímero depositado sobre las superficies, y el grado de lustre metálico retenido sobre aquellas superficies después de las operaciones de separación de incrustación de polímero. Los resultados se muestran en la tabla I.

10 Al mismo tiempo que lo arriba indicado, la cantidad de incrustación de polímero depositada sobre las superficies en el primer autoclave se determinó con los resultados expuestos también en la tabla.

15 Para comparación, el mismo procedimiento de arriba fue realizado, excepto que el revestimiento de las superficies fue omitido y el resultado se expone en la misma tabla I.

20 TABLA I

Ej. No.	Compuesto	Cantidad de incrustación	Separación de incrustación (véase nota al pie 1)	Grado de lustre (véase nota al pie 2)
		g		
1	Hidróxido sódico	5,9	B	X
25 2	Acido bórico	6,4	B	X
3	Fosfomolibdato sódico	1,5	B	X
4	Cloruro cálcico	1,3	A	X
5	Cloruro de zinc	6,9	A	X
30 6	Cloruro de níquel	2,2	B	X

(Sigue)

1	Ej. N ^o .	Compuesto	Cantidad de incrustación	Separación de incrustación (véase nota al pie 1)	Grado de lustre (véase nota al pie 2)
			9		
5	7	Borato sódico	2,9	A	X
	8	Fluoruro sódico	6,0	B	X
	9	Aluminato sódico	3,9	B	X
	10	Ferrocianuro de potasio	1,6	A	X
	11	Sal de purpúreo	2,8	B	X
10	12	Tungstato sódico	2,9	A	X
	13	Benzoato sódico	3,6	B	X
	14	Tioglicolato sódico	3,3	B	X
	15	Rongalita	5,1	A	Y
15	16	Hidrocloreuro de anilina	4,0	B	Y
	17	Carbonato de guanidina	7,0	A	X
	18	Pirogalol	0,9	B	Y
	19	Almidón	3,7	B	X
	20	Polivinil alcohol	2,4	B	X
20	21	Laurilsulfato de sodio	1,1	A	Y
	22	Poliétilenoxido	2,9	A	X
	23	Amarillo puro directo 5 G	3,2	A	X
	24	Amarillo claro rápido G	3,0	A	X
25	25	Polióxietileno cetil éter	1,8	B	Y
	26	Cloruro de cetil piridinio	3,2	B	Y
	27 *	Ninguno	8,5	C	Z

* Control.

30 Nota al pie 1. A indica supresión completa soplando con agua

1 presión de 2,0 kg/cm².

B indica su presión completa soplando con agua a presión a 2,0 kg/cm², excepto parte de las aspas del agitador.

5 C indica que la incrustación fue difícilmente separada incluso con agua a presión de 10 kg/cm².

Nota al pie 2: X indica lustre metálico vivo.

Y indica lustre ligeramente apagado

Z indica lustre bastante apagado.

10 Ejemplo 2.

Se usaron los mismos autoclaves que en el Ejemplo 1, como primera etapa y segunda etapa en combinación. Las paredes internas de ambos autoclaves y otras superficies en contacto con monómero fueron revestidas con una solución al 5% de cada uno de los compuestos indicados en la tabla II en una cantidad de 2,0 g/m² como sólido, seguido de desecación a 70°C durante una hora y exclusión del gas de oxígeno interno por evacuación y sustitución con nitrógeno. Dentro del autoclave de primera etapa así revestido y tratado se cargaron 700 gr. de monómeros de cloruro de vinilo y 0,105 gr. de azobis-metoxidimetilvaleronitrilo como iniciador de polimerización para realizar polimerización a granel con la velocidad del agitador de 1.000 revoluciones por minuto a 72°C durante 1 hora. Después de la terminación de la reacción de polimerización en el autoclave de primera etapa el polimerizado fue transferido al autoclave de segunda etapa similarmente revestido y tratado conteniendo 700 gr. de monómero de cloruro de vinilo y 0,6 gr. de azobisdimetilvaleronitrilo, como iniciador de polimerización. Entonces se continuó la polimerización a granel

1 en el autoclave de segunda etapa con la velocidad del agitador
de 100 revoluciones por minuto a 57°C durante alrededor de 8
horas.

5 Después de haberse completado la reacción dentro
del autoclave de segunda etapa, se purgó cualquier monómero
residual mientras que se enfriaba el autoclave y el polímero
fue descargado desde el autoclave, siguiendo la disipación de
cualquier monómero absorbido a una extensión satisfactoria.

10 Entonces se ejecutaron las mismas operaciones de separación de
incrustación de polímero de la misma manera que en el Ejemplo
I, para observar la extensión de la separación de incrusta-
ción de polímero y el grado de lustre metálico exhibido sobre
las superficies resultantes.

15 Los resultados se ilustran en la Tabla II.

20 Por otra parte, el producto polímero obtenido del
autoclave de segunda etapa, fue colocado sobre un tamiz de 10
mallas (según la norma de Tyler) para determinar la cantidad
de partículas de polímero, que quedaban sobre el tamiz, es de-
cir más grueso que 10 mallas. La cantidad de tales partículas
gruesas tomadas conjuntamente con la cantidad de incrustación
de polímero depositada sobre las superficies en el autoclave
de segunda etapa, se ilustran en la tabla II bajo el encabe-
zamiento de "incrustación y partículas gruesas" al mismo tiem-
25 po con la cantidad de deposición de incrustación de polímero
dentro del autoclave de primera etapa, que se había determina-
do separadamente,

30 Para comparación el mismo procedimiento arriba
señalado fue realizado excepto que se omitió el revestimiento
de las superficies y los resultados se exponen en la misma

1 tabla.

De acuerdo con los experimentos autorizando autoclaves revestidos, la incrustación de polímero pudo separarse fácilmente, meramente soplando con agua a presión solamente durante 5 minutos o menos dejando lustre metálico sobre las superficies tan vivo como antes de haberse dispuesto los revestimientos. Por el contrario, de acuerdo con el control, las paredes internas y superficies de agitador, tanto del autoclave de primera etapa, como del de la segunda etapa, se encontraron cubiertas con una formación muy gruesa de polímero que difícilmente pudo separarse rociando con agua a presión tan elevada como de 10 kg/cm². Además en el control, el lustre metálico de las superficies sólo pudo recuperarse después de haberse raspado la formación de polímero mediante una cuchilla metálica, seguido de pulimento con papel de arena, recibiendo de 1 a 1,5 horas de trabajo.

TABLA II

Ej. Compuesto Nº.	Incrustación con autoclave de primera etapa	Incrustación y partículas gruesas con autoclave de segunda etapa	Separación de incrustación (véase nota al pie 1)	Grado de lustre (véase nota al pie 2)
		(g)		
28	Acido sulfámico 2,5	75	B	Y
25	29 Acido fosfomolibdico 2,1	57	A	X
	30 Silicato sódico 6,8	110	A	X
	31 Cloruro de aluminio 1,5	63	B	X
	32 Cloruro de magnesio 0,9	57	B	X
30	33 Tiocianuro potásico 0,7	51	B	Y

1 (Continuación)

TABLA II

Ej. No.	Compuesto	Incrustación con autoclave de primera etapa	Incrustación y partículas gruesas con autoclave de segunda etapa	Separación de incrustación (véase nota al pie 1)	Grado de lustre (véase nota al pie 2)	
5	34	Bicromato sódico	1,6	56	B	X
	35	Permanganato potásico	1,3	53	B	X
	36	Sal de Mohr	1,9	61	B	X
10	37	Sal de Reinecke	0,9	51	B	X
	38	Alum de potasio	1,5	62	B	X
	39	Ferricianuro potásico	1,3	58	A	X
	40	Sodio 1-naftilamina-2-sulfonato	2,8	75	C	Y
15	41	Disodio etileno-diaminotetraacetato	0,9	63	A	X
	42	Resorcínol	0,7	50	C	Y
	43	Metil celulosa	0,8	55	A	X
	44	Sodio polioxietileno-lauril sulfato	1,5	57	A	Y
	45	Sodio di-2-etilhexil-sulfosuccinato	3,0	94	B	X
20	46	Metil violeta	2,8	61	B	X
	47	Rojo rápido directo R	2,5	67	B	X
	48	* Ninguno	7,0	230	D	Z

* Control.

25 Nota al pie 1: A indica separación completa rociando con agua a presión de 1,0 kg/cm².

B indica separación completa rociando con agua a presión de 2,0 kg/cm².

30 C indica separación completa rociando con agua a presión de 2,0 kg/cm², excepto parte de las aspas del agita-

1 dor.

D indica que la incrustación fue difícilmente separado incluso con agua a presión de 10 kg/cm².

Nota al pie 2: Lo mismo que se ha indicado para la tabla I.

5

Ejemplo 3.

Usando los mismos autoclaves que en el Ejemplo I se realizaron experimentos similares en la misma forma y condiciones que en el Ejemplo I que se emplearon en su lugar los compuestos indicados en la Tabla III.

10

Para comparación se repitió el mismo procedimiento experimental empleando los compuestos revestidores indicados en la Tabla III, teniendo una mas baja solubilidad en agua en la forma de suspensión acuosa.

15

Los resultados de los experimentos se exponen en la Tabla III.

TABLA III

Ej. No.	Composición	Cantidad de incrustación (g)	Separación de incrustación (véase nota al pie 1)	Grado de lustre (véase nota al pie 2)
49	Cloruro de calcio	1,3	A	X
50	Benzoato de potasio	3,5	A	X
51	Fluoruro sódico	3,8	B	Y
52 *	Sulfato de calcio	4,5	D	Z
25 53 *	Hidrógeno-fosfato de calcio	4,7	E	Z
54 *	Acido isoftálico	5,3	C	Z
55 *	Acido hidroxite-reftálico	5,9	C	Z

* Control.

30

Nota al pie 1. La separación de incrustación fue realizada

1 en cada experimento rociando con agua a presión de 2,0 kg/cm².
 A indica supresión completa.
 B indica supresión completa excepto parte de las
 paredes internas y partes de las aspas del agitador.
 5 C indica separación de alrededor de la mitad de
 las paredes internas, pero de las aspas del agitador.
 D indica solamente separación parcial.
 E indica que la incrustación apenas fue separada.

Nota al pie 2. Lo mismo que se ha indicado para la tabla I.

10 Ejemplo 4.
 Usando la misma combinación de la autoclave que
 en el Ejemplo 2, se realizaron experimentos de la misma manera
 y bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, excepto que
 los compuestos indicados en la tabla IV fueron empleados en
 15 las cantidades variables especificadas en la misma tabla.

Para comparación, se repitió el mismo procedi-
 miento experimental, que se ha indicado arriba, empleando los
 mismos compuestos revestidores en menores cantidades.

20 Los resultados de los experimentos se exponen
 en la Tabla IV.

TABLA IV

Ej. No.	Compuesto	Cantidad de revestimiento g/m ² como sólido	Incrustación con autoclave de primera etapa. (g)	Incrustación y partículas gruesas con autoclave de segunda etapa (g)	Separación de incrustación (véase nota al pie)
25	56 Silicato sódico	0,2	5,9	120	B
	57 Silicato sódico	2,0	6,8	110	A
	58 Silicato sódico	20	7,8	150	A
	59 Metil celulosa	0,2	1,1	58	A

30

1 (continuación)

60	Metil celulosa	2,0	0,8	55	A
61	Metil celulosa	20	1,05	64	A
62	* Silicato sódico	0,002	7,9	180	C
5 63	* Metil celulosa	0,002	3,4	69	C

* Control.

Nota al pie: A indica separación completa rociando con agua a presión de 1,0 kg/cm² o menos.

10 B indica separación completa rociando con agua a presión de 1,0 kg/cm².

C indica separación incompleta rociando con agua a presión de 2,0 kg/cm².

Ejemplo 5.

15 Usando la misma combinación de autoclave que en el Ejemplo 2, se realizaron experimentos de la misma manera y bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, excepto que los compuestos revestidores fueron aquellos indicados en la Tabla V y que la mezcla monómero empleada en el autoclave de primera etapa consistió en 1.300 gr. de cloruro de vinilo y 100 gr. de acetato de vinilo en presencia de 0,210 gr. de peróxido de acetilciclohexilsulfonilo y que la polimerización continuada en el autoclave de segunda etapa fue realizada sin monómero adicional pero con 0,45 gr. de diisopropilperoxibicarbonato como iniciador de polimerización.

25 Para comparación con este ejemplo se repitió el mismo procedimiento experimental, solo con excepción de que se omitió el revestimiento de ambos autoclaves.

30 Los resultados de los experimentos arriba señalados se exponen en la Tabla V.

1 Se encontró en conexión con el experimento: com-
 parativo, que las paredes interiores de cada autoclave y las
 superficies del agitador estuvieron cubiertas totalmente de
 una gruesa capa de incrustación del polímero, que se separó
 5 difícilmente rociando con agua a presión tan elevada como de
 10 kg/cm². El lustre metálico de las paredes y superficies no
 pudo recuperarse mas que rascando la incrustación de polímero
 con una cuchilla metálica, seguidos de pulimento con papel
 de arena, necesitando de 1 a 1,5 horas de trabajo.

TABLA V

Ej. Compuesto Incrustación Incrustación Separación Grado de
 Nº. con autocla- y partículas de incrus- lustre (véa-
 ve de 1ª eta- gruesas con tación (se nota al
 pa autoclave de véase nota pie 2)
 2ª etapa al pie 1)

	(g)	(g)		
15 64 Permanganato potásico	1,5	58	A	X
65 Silicato potásico	6,1	110	A	X
66 Disodio etileno- diamina tetraace- tato	1,1	70	A	X
20 67 Laurilsulfato de sodio	1,9	66	A	Y
68 Metil celulosa	1,5	59	A	X
69 * ninguno	7,5	229	B	Z

* Control.

25 Nota al pie 1: A indica separación completa soplando con agua a presión de 2,0 kg/cm².

B indica que la incrustación difícilmente pudo separarse soplando con agua a presión de 2,0 kg/cm².

Nota al pie 2: Igual que lo indicado en la Tabla

I.

30

Ejemplo 6.

1 Una combinación de los mismos autoclaves de pri-
mera etapa y segunda etapa que en el ejemplo 2 se utilizó. Las
paredes interiores de ambos autoclaves y otras superficies en
contacto con monómeros fueron revestidas con una solución
5 acuosa de 10 a 50% de uno de los ácidos conteniendo fósforo
indicados en la tabla VI en una cantidad de 5,0 g/m² como só-
lido, seguido de desecación a 60°C durante 1 hora y exclusión
de gas oxígeno interno por evacuación y sustitución por ni-
trógeno.

10 Con los autoclaves así revestidos y tratados se
realizaron experimentos en la misma manera y bajo las mismas
condiciones que en el ejemplo 2, excepto solamente que no se
utilizó mas monómero para la polimerización a granel en el
autoclave de segunda etapa. Con el propósito de separar la in-
15 crustación de polímero de las varias superficies, se empleó
un chorro de gas nitrógeno en adición a los chorros de agua
a presión.

Para comparación, se repitió el mismo procedi-
miento experimentado que arriba, solamente excepto que el re-
20 vestimiento de los autoclaves fue omitido.

Los resultados de los experimentos arriba indi-
cados se exponen en la tabla VI.

25 Se encontró, en conexión con los experimentos
de acuerdo con el método del presente invento, que la incrus-
tación de polímero sobre las varias superficies pudo separar-
se fácilmente por un chorro de presión relativamente baja de
gas nitrógeno o de agua necesitando sólo 5 minutos o menos
dejando un lustre metálico sobre las superficies tan vivo co-
30 mo era antes del revestimiento. Por el contrario, se encontró,

1 en conexión con el experimento comparativo, que las paredes
interiores y las superficies internas de los agitadores de
los autoclaves estaban cubiertas totalmente con gruesas capas
de incrustación de polímero que apenas podían separarse ro-
5 ciando con agua con una presión tan alta como 10 kg/cm² y el
lustre metálico de la superficie pudo recuperarse solo raspan-
do la incrustación con una cuchilla metálica y puliendo con
papel de arena necesitando de 1 a 1,5 hora.

TABLA VI

Ej. No.	Ácido conte- niendo fósfo- ro	Incrustación con autocla- ve de 1ª eta- pa (g)	Incrustación y partículas gruesas con autoclave de 2ª etapa (g)	Separación de in- crustación por:	
				Chorro de gas de nitró- geno (véa se nota al pie 1)	Agua a presión (véase nota al pie 2)
15	70 Acido hipofosfo- roso	2,0	80	A	A'
	71 Acido difosforoso	2,1	75	A	A'
	72 Acido fosforoso	0,9	52	B	A'
	73 Acido hipofosforoso	2,5	70	A	A'
	74 Acido ortofosforoso	0,8	45	B	A'
20	75 Acido trimetafos- fórico	3,0	85	B	A'
	76 Acido tetrameta- fosfórico	2,8	80	B	A'
	77 Acido pirofosfórico	1,8	61	B	A'
	78 Acido tetrafosfóri- co	0,9	50	B	A'
25	79 * Ninguno	7	230	C	B'

* Control.

Nota al pie 1: A indica separación virtualmente
completa con una presión de 3,0 kg/cm².

B indica separación virtualmente completa excep-

1 to parte de las aspas del agitador por la misma presión.

C indica que no hay separación de incrustación en absoluto con la misma presión.

5 Nota al pie 2: A' indica separación completa con una presión de 1,0 kg/cm².

B indica que la incrustación difícilmente pudo separarse con una presión de 10 kg/cm².

Ejemplo 7.

10 Se usó una combinación de los mismos autoclaves de primera y segunda etapa que en el ejemplo 2. Las paredes interiores de ambos autoclaves y otras superficies en contacto con el monómero fueron revestidas con una solución acuosa al 20% de ácido ortofosfórico en las cantidades variables indicadas en la tabla VII seguido de desecación a 80°C. Entonces
15 se realizaron experimentos de la misma manera y en las mismas condiciones que en el ejemplo 6, con los resultados expuestos en la Tabla VII.

20 Para comparación se repitió el mismo procedimiento experimental empleando el mismo compuesto revestidor en una cantidad menor, exponiéndose los resultados también en la tabla VII.

TABLA VII

Ej. No.	Cantidad de revestimiento g/m ² como sólido	Incrustación con autoclave de 1ª etapa. (g)	Incrustación con partículas gruesas con autoclave de 2ª etapa. (g)	Separación de incrustación por:	
				Chorro de Agua a presión (véase nota al pie 1)	gas nitrógeno (véase nota al pie 2)
25 80	0,5	1,9	57	A	A'
81	5,0	0,8	45	A	A'
30 82	50	2,5	60	B	A'

1 (Continuación)

TABLA VII

83 * 0,001 6,0 130 C B'

* Control.

5 Nota al pie 1: Igual que se indicó respecto a la Tabla VI.

Nota al pie 2: Igual que se indicó respecto a la Tabla VI.

Ejemplo 8.

10 Se usó una combinación de los mismos autoclaves de primera y segunda etapa que en el ejemplo 2. Las paredes interiores de ambos autoclaves y otras superficies en contacto con monómero fueron revestidas con una solución acuosa al 30% de uno de los ácidos conteniendo fósforo indicados en la Tabla VIII en una cantidad de 3,0 g/m² como sólido, seguido de desecación. Entonces se realizó polimerización a granel con los autoclaves arriba indicados de la misma manera y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 6.

15 Para comparación se realizó la misma polimerización con los autoclaves no teniendo superficie revestida.

20 Como resultado, las cantidades de incrustación de polímero depositadas en el autoclave en cada experimento se ilustran en la tabla VIII.

25 Con el fin de observar cualitativamente el cloruro de polivinilo obtenido por los experimentos arriba descritos y el producto final, es decir, hojas de cloruro de polivinilo plastificadas, se determinaron la distribución de tamaño de partícula del polímero y la ocurrencia de ojo de pescado en el producto de hoja. Los resultados también se exponen en la

30

1 tabla VIII.

5 Para mejor explicación, la distribución del tamaño de partícula se expresa en tantos por ciento de peso de partículas que pasan a través de uno de los tamices de mallas especificado en la tabla. La ocurrencia de ojos de pescado se ilustra por el número de partículas no gelizadas en piezas que ocurran sobre un área de 100 cm² en una hoja de resina de cloruro de vinilo, de 0,2 mm. de grosor preparada mezclando 10 peso de estearato de plomo 1,0 parte de peso de estearato de bario, 0,5 parte de peso de dióxido de titanio, 0,1 parte de peso de negro de carbón y 50 partes de peso de dioctilftalato en un molino de rodillos a 150°C durante 7 minutos.

TABLA VIII

Ej. No.	Material revestidor.	Incrustación con autoclave de 1ª etapa. (g)	Incrustación y partículas gruesas con autoclave de 2ª etapa. (g)	Distribución de tamaño de partículas				Ocurrencia de ojos de pescado
				40 ma-llas	60 ma-llas	100 ma-llas	200 ma-llas	
20	84 Acido fosforoso	1,1	54	96.1	90.2	37.7	5,9	39
	85 Acido ortofosfórico	0,8	43	95.2	92.0	39.6	5,2	35
	86 * Ninguno	7,0	230	91.5	83.5	36.0	16.0	190

* Control.

25 Ejemplo 9.

30 Se usó una combinación los mismos autoclaves de primera y segunda etapas que en el ejemplo 2. Las paredes interiores de ambos autoclaves y otras superficies en contacto con monómero fueron revestidas con una solución acuosa de uno de los ácidos conteniendo fósforo, indicados en la tabla IX

1 con una cantidad de 0,5 g/cm² como sólido, seguido de deseca-
ción.

5 Después se realizó polimerización a granel y ex-
perimentos subsiguientes con los autoclaves así revestidos
de primera y segunda etapa de la misma manera y en las mismas
condiciones que en el ejemplo 2, excepto que la mezcla monó-
mero empleada en la polimerización de primera etapa consistió
10 en 1300 gr. de cloruro de vinilo y 100 gramos de acetato de
vinilo en presencia de 0,201 gr. de acetilciclosulfonilperó-
xido y que la polimerización de segunda etapa fue realizada
sin monómero adicional pero con 0,40 gr. de diisopropilpero-
xibicarbonato como iniciador de polimerización, durando alre-
dedor de 6 horas en lugar de alrededor de 8 horas. Con el fin
15 de separar la incrustación de polímero se empleó un chorro
de gas nitrógeno en adición a los chorros de agua a presión.

Para comparación se repitió el mismo procedimien-
to experimental de arriba, solo con la omisión del revesti-
miento de los autoclaves.

20 Los resultados de los experimentos se exponen
en la tabla IX.

Se encontró, en conexión con el experimento com-
parativo, que las paredes internas de los autoclaves y las
superficies de las aspas de agitador estuvieron totalmente
cubiertas con gruesas capas de incrustación del polímero fir-
25 mamente adheridas, y el lustre metálico inherente de aquellas
superficies solo pudo recuperarse después de haberse raspado
la incrustación de polímero con una cuchilla metálica, segui-
do con pulimento de papel de arena, necesitando de 1 a 1,5
30 horas de trabajo.

TABLA IX

Ej. No.	Material revestidor	Incrustación con autoclave de 1ª etapa	Incrustación y partículas con autoclave de 2ª etapa	Separación de incrustación por:	
		(g)	(g)	Chorro de gas nitrógeno (véase pie 1)	Agua a presión (véase pie 2)
87	Acido fosforoso	3,1	71	A	A'
88	Acido ortofosfórico	2,3	49	A	A'
89	Acido tetrafosfórico	2,7	54	A	A'
90	* Ninguno	9,7	227	B	B'

Control, *

Nota al pie 1: A indica separación virtualmente completa excepto parte de las aspas del agitador con una presión de 3,0 kg/cm².

B indica que la incrustación del polímero difícilmente pudo separarse con la misma presión.

Nota al pie 2: Lo mismo que se indicó respecto a la tabla VI.

N O T A

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la polimerización a granel de monómeros de cloruro de vinilo, o de su mezcla monómera con un monómero ó varios monómeros copolimerizables, caracterizado porque comprende realizar la polimerización en un reactor de polimerización donde las paredes interiores y otras su-

1 superficies, que se pongan en contacto con el o los monómeros se provén de revestimiento de un compuesto con una solubilidad mayor que 0,5 g en 100 g. de agua a 25°C y con un punto de ebullición superior a 60°C.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto es un hidróxido de un metal de álcali o de un metal alcalino térreo con una solubilidad mayor que 0,5 g. en 100 g. de agua a 25°C.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto es un ácido conteniendo metal o su sal de metal de álcali con una solubilidad mayor que 0,5 g. en 100 g. de agua a 25°C.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto es un ácido conteniendo fósforo con una solubilidad mayor que 0,5 g. en 100 g. de agua, a 25°C.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto es una sal de metal de álcali de un ácido seleccionado del grupo consistente en ácido carbónico, ácido fosfórico, ácidos polimetafosfóricos y ácidos polifosfóricos, con una solubilidad mayor que 0,5 g. en 100 g. de agua a 25°C.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto es una sal seleccionada del grupo consistente en sulfatos, nitratos y haluros de metales distintos a los metales pertenecientes al 5º grupo de la tabla periódica y sus sales dobles con una solubilidad mayor que 0,5 g. en 100 g. de agua a 25°C.

30 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

1 racterizado porque dicho compuesto es una sal seleccionada del grupo consistente en tiocianato, ferrocianuro y ferricianuro de metales de 'álcali y sus sales dobles con una solubilidad mayor que 0,5 g. en 100 g. de agua a 25º C.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto es un ácido seleccionado del grupo consistente en ácidos carboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, ácidos orgánicos sulfónicos y su sal de metal de álcali con una solubilidad mayor que 0,5 g. en 100 gr. de agua a 25º C y con un punto de ebullición mas alto que 60º C.

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto es un alcohol alifático polivalente con una solubilidad mayor que 0,5 g. en 100 g. de agua a 25º C y con un punto de ebullición superior a 60º C.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto es fenol o una de sus derivados con una solubilidad mayor que 0,5 en 100 g. de agua a 25º C.

20 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto es un polímero superior soluble en agua con una solubilidad mayor que 0,5 g. en 100 gr. de agua a 25º C.

25 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto es un agente superficie activo soluble en agua con una solubilidad mayor que 0,5 gr. en 100 gr. de agua a 25º C.

30 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto es un tinte orgánico soluble en agua con una solubilidad mayor que 0,5 g. en 100 g. de

1 agua a 25° C.

5 14.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho hidróxido está seleccionado del grupo consistente en hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de estroncio e hidróxido de bario.

15 15.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho ácido conteniendo metal es ácido bórico.

10 16.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicha sal de metal de álcali de un ácido conteniendo metal se selecciona del grupo consistente en boratos, silicatos, titanatos, cromatos, bicromatos, manganatos, permanganatos, molibdatos, tungstatos, fosfotungstatos, fosfomolibdatos, aluminatos y estannatos de metales de álcali con una solubilidad mayor que 0,5 g. en 100 g. de agua a 25° C.

15 17.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho ácido conteniendo fósforo se selecciona del grupo consistente en ácido fosfórico, ácido hipofosforoso, ácido fosforoso, ácido difosforoso, ácido pirofosforoso, ácido hipofosfórico, ácido ultrafosfórico, ácidos polimetafosfóricos y ácidos polifosfóricos.

20 18.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho sulfato se selecciona del grupo consistente en sulfato de litio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de cobre, sulfato de magnesio, sulfato de zinc, sulfato de aluminio, sulfato de titanio, sulfato de estaño, sulfato de hierro, sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de cromo, sulfato de manganeso, sulfato de plati-

25

30

1 no, sulfato de elementos de tierras raras y sulfato de circo-
nio.

5 19.- Procedimiento según la reivindicación 6,
caracterizado porque dicho nitrato está seleccionado del grupo
consistente en nitrato de litio, nitrato de sodio, nitrato de
potasio, nitrato de cobre, nitrato de plata, nitrato de magne-
sio, nitrato de calcio, nitrato de bario, nitrato de zinc, ni-
trato de aluminio, nitrato de estaño, nitrato de níquel, nitra-
to de cobalto, nitrato de cromo, nitrato de manganeso, nitrato
10 de platino, nitrato de estroncio, nitratos de elementos de tie-
rras raras y nitrato de circonio.

15 20.- Procedimiento según la reivindicación 6,
caracterizado porque dicho haluro está seleccionado del grupo
consistente en cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de
potasio, cloruro de cobre, cloruro de magnesio, cloruro de cal-
cio, cloruro de bario, cloruro de zinc, cloruro de aluminio,
cloruro de estaño, cloruro de hierro, cloruro de níquel, cloru-
ro de cobalto, cloruro de cromo, cloruro de molibdeno, cloruro
de manganeso, cloruro de platino, cloruro de estroncio, cloru-
ros de elementos de tierras raras, cloruro de circonio, cloru-
ro de tungsteno, fluoruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro
de sodio, fluoruro de potasio, bromuro de potasio y yoduro de
potasio.

25 21.- Procedimiento según la reivindicación 6,
caracterizado porque dicha sal doble está seleccionada del gru-
po consistente en sal de Mohr, alum de potasio, alum de sodio,
alum de amonio y alum de amonio-hierro.

30 22.- Procedimiento según la reivindicación 7,
caracterizado porque dicha sal doble es sal de Reinecke.

1 23.- Procedimiento según la reivindicación 8,
caracterizado porque dicho ácido carboxílico se selecciona
del grupo consistente en ácido fórmico, ácido acético, ácido
oxálico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido maléico, áci-
5 do salicílico, ácido glicólico, y ácido glucónico.

24.- Procedimiento según la reivindicación 8,
caracterizado porque dicho ácido aminocarboxílico es ácido
glutámico.

10 25.- Procedimiento según la reivindicación 8,
caracterizado porque dicho ácido sulfónico orgánico se selec-
ciona del grupo consistente en ácido 1-naftilamina-2-sulfóni-
co y ácido 2-nitrobenzenosulfónico.

15 26.- Procedimiento según la reivindicación 8,
caracterizado porque dicha sal de metal de álcali se selec-
ciona del grupo consistente en las sales de metal de álcali
de ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido tartá-
rico, ácido succínico, ácido maléico, ácido salicílico, áci-
do glicólico y ácido glucónico.

20 27.- Procedimiento según la reivindicación 8,
caracterizado porque dicha sal de metal de álcali se selec-
ciona del grupo consistente en las sales de metal de álcali
de ácido glutámico y ácido etilendiaminotetraacético.

25 28.- Procedimiento según la reivindicación 8,
caracterizado porque dicha sal de metal de álcali se selec-
ciona del grupo consistente en las sales de metal de álcali,
de ácido 1-naftilamina-2-sulfónico y ácido 2-nitrobenzenosul-
fónico.

30 29.- Procedimiento según la reivindicación 9,
caracterizado porque dicho alcohol alifático polivalente se

1 selecciona del grupo consistente en glicerina, manitol, sorbitol, glucosa, etilenoglicol, propilenoglicol y sucrosa.

5 30.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho derivado de fenol se selecciona del grupo consistente en hidroquinona, resorcinol, pirocatechol, pirogallol, 2-aminofenol-3-aminofenol.

10 31.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho polímero superior soluble en agua se selecciona del grupo consistente en gelatina, goma arábiga, almidón, sal de sodio de carboximetilcelulosa, metilcelulosa, óxido de polietileno, polivinil alcohol, ácido poliacrílico y poliacrilamida.

15 32.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho agente superficie activo soluble en agua se selecciona del grupo consistente en polioxietileno sorbitan monoestearato, polioxietileno sorbitan monolaurato, polioxietileno estearato, polioxietileno laurato, polioxietileno lauril éter, polioxietileno cetiléter, polioxietileno monil fenil éter, polioxietileno octil fenil éter, polioxietileno gliceril monoestearato, estearato de sodio, sulfonato de sodio 4-dodocilbenceno, laurilsulfato de sodio, hidrocloreuro de laurialamina, acetato de dodecillamina, bromuro de cetil piridinio, cloruro de cetil piridinio, cloruro de alquildimetilbencilamonio y bromuro de cetiltrimetilamonio.

20

25

30 33.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque dicho tinte orgánico soluble en agua se selecciona del grupo consistente en negro rápido ácido BR, verde complejo ácido BL, verde de cianamina ácido G, verde ligero SF, azul soluble I, amarillo cromo G, amarillo cromo

1 M, negro azul cromo BC, castaño cromo RH, amarillo claro rá-
pido G, amarillo rápido ácido R, rojo de alizarina, amarillo
astrazon 3G, amarillo astrazon 5G, cianina básica 6G, azul de
5 metileno, furanina básica 8G, violeta de metilo, castaño rá-
pido directo, castaño RT, verde oscuro directo B, azul cobre
directo BB, azul cielo directo 5B, azul rápido directo G,
violeta directo N, amarillo proción HA, amarillo remazol G y
rojo remazol 3B.

34.- Procedimiento según la reivindicación 1,
10 caracterizado porque dicho compuesto se selecciona del grupo
consistente en sal purpúreo, anhido cloruro de anilina, car-
bonato de guanidina y ácido sulfámico.

35.- Procedimiento según la reivindicación 1,
15 caracterizado porque la cantidad de dichos revestimientos es-
tá en el alcance desde 0,005 a 500 g/m².

36.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la cantidad de dichos revestimientos es-
tá en el alcance de 0,05 a 100 g/m².

37.- "Procedimiento para la polimerización a
20 granel de cloruro de vinilo".

Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva, la cual consta de treinta y siete hojas
foliadas y escritas a máquina por una sola de sus partes.

Madrid, a

23 MAR 1976

CARLOS
P. B.
Fdo: Pedro Matamoros

25

30