

447543

10	ES	11	NUMERO	10	AI
		21	7543		
		22	FECHA DE PUBLICACION		



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

80



30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	574.037		2-5-75		Estados Unidos

37	FECHA DE PUBLICIDAD	31	CLASIFICACION INTERNACIONAL	32	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F		

34	TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR SUSTANCIALMENTE LA ACUMULACION DE POLIMEROS SOBRE LAS SUPERFICIES INTERNAS DE UNA VASIJA DE REACCION DE POLIMERIZACION	

31	SOLICITANTE (S)
THE B.F. GOODRICH COMPANY	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
500 South Main Street-Akron; OHIO 44318 U.S.A.	

32	INVENTOR (ES)
DONALD EDWARD WITENHAFFER, JAMES BERNARD HAEHN, LOUIS COHEN, ambos de nacionalidad estadounidense	

33	TITULAR (ES)

34	REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU	

RESUMEN DE LA INVENCION

90 ABR.



1 Esta invención se refiere a una vasija de reacción de
polimerización provista de un revestimiento en sus superfi-
cies internas resultante de la aplicación a las mismas de
5 una composición de revestimiento que contiene, como ingredien-
te fundamental, una amina poliaromática de cadena lineal o ra-
mificada, disuelta en una solución acuosa de un hidróxido de
metal alcalino. Cuando se polimerizan monómeros olefinicos,
10 como los haluros de vinilo, los haluros de vinilideno y monó-
meros vinilidénicos que contienen como mínimo un grupo
 $\text{CH}_2=\text{C}$ terminal y mezclas de los mismos, en presencia del ci-
tado revestimiento, se elimina considerablemente la acumula-
ción de polímeros sobre las superficies internas de la vasija
de reacción. Además, pueden realizarse cargas o lotes múlti-
15 ples de polímero en dicha vasija de reacción revestida inter-
namente sin abrir la misma entre una carga y otra, evitando
así que escape a la atmósfera el monómero que no ha reaccio-
nado.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20 Diversos tipos de procesos químicos se llevan a cabo
normalmente en grandes vasijas agitadas que frecuentemente
están provistas de equipo auxiliar, tales como tabiques, ser-
pentina para la transferencia de calor que permiten suminis-
trar o extraer calor del contenido de la vasija y similares.
25 Sin embargo, en muchos casos, estos procedimientos producen
finalmente depósitos indeseables sobre las superficies del
equipo con las que entran en contacto las mezclas de reacción.
Estos depósitos interfieren en la transmisión eficiente de ca-
lor desde y hasta el interior de las vasijas. Además, estos
30 depósitos presentan tendencia a deteriorarse y a fragmentarse

80



1

parcialmente produciendo contaminación de la mezcla de reacción y de los productos obtenidos a partir de ella. Este problema es especialmente prevalente en las reacciones del tipo de polimerización, ya que los depósitos o "acumulaciones" de

5

polímeros sólidos sobre las superficies del reactor no solamente interfieren con la transmisión de calor sino que disminuyen la productividad y afectan adversamente a la calidad del polímero.

10

Este problema es especialmente grave en la producción comercial de polímeros y copolímeros de haluros de vinilo y de vinilideno, cuando se polimerizan solos o con otros monómeros vinilidénicos que contienen un grupo terminal $\text{CH}_2=\text{C}$ <

15

o con monómeros poliolefinicos polimerizables. Por ejemplo, en la producción comercial de polímeros de cloruro de vinilo habitualmente éstos se obtienen en forma de partículas discretas por polimerización en sistemas en suspensión acuosa. Cuando se emplea este sistema de polimerización, el cloruro de vi-

20

nilo y otros comonómeros, cuando son utilizados, se mantienen en forma de pequeñas gotitas discretas mediante el uso de agentes suspensores y agitando. Cuando la reacción es completa, el polímero resultante se lava y seca. Estas reacciones de polimerización en un sistema en suspensión acuosa se llevan a

25

cabo habitualmente bajo presión en reactores metálicos provistos de tabiques y agitadores de gran velocidad. Sin embargo, estos sistemas en suspensión son inherentemente inestables y durante la reacción de polimerización se acumula cloruro de

30

vinilo polimérico sobre las superficies interiores del reactor de polimerización, incluidas las superficies de los tabiques y del agitador. Evidentemente, estas acumulaciones de

polímero deben ser retiradas ya que dan lugar a una nueva for-



1 mación de acumulaciones que a su vez producen una costra que
influye adversamente en la transmisión de calor y contamina
el polímero que está siendo producido.

5 La naturaleza de la acumulación de polímero o depósito
insoluble sobre las paredes del reactor es tal que, en la pro-
ducción comercial de polímeros, como se ha descrito antes, ha
sido práctica común en el pasado, después de completar cada
reacción de polimerización, que un operario entrara en el reac-
tor y rascara el polímero acumulado de las paredes y de los
10 tabiques y el agitador. Una operación como ésta no solamente
es costosa, tanto en mano de obra como en tiempo muerto del
reactor, sino que presenta asimismo riesgos potenciales para
la salud. Aunque antes de ahora se han propuesto diversos mé-
15 todos para reducir la cantidad y la naturaleza del polímero
acumulado sobre las superficies del reactor de polimerización,
tales como limpieza con disolventes, diversos limpiadores hi-
dráulicos y mecánicos del reactor y similares, ninguno ha re-
sultado ser definitivo en la eliminación de las acumulaciones
de polímero. Es decir, estos diversos métodos y aparatos han
20 realizado un trabajo aceptable pero todavía queda campo para
el perfeccionamiento en este área, especialmente desde el pun-
to de vista económico.

25 En la solicitud de patente estadounidense copendiente
número de serie 507.129, presentada el 18 de Septiembre de
1974, a nombre de Henry J. Kehe y Marion G. Morningstar, se
describe y reivindica una composición para revestimiento de
reactores que contiene el polímero de condensación obtenido
a partir de m-fenilendiamina y resorcinol. El revestimiento
se aplica a las superficies del reactor a partir de una solu-
30 ción del mismo en un disolvente orgánico. Esta composición de



1 revestimiento ha resultado más que satisfactoria para los fi-
nes propuestos. Sin embargo, la experiencia ha demostrado que
sería más práctico y económico encontrar un revestimiento que
5 pudiera ser aplicado a dichas superficies a partir de una so-
lución acuosa.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Se ha encontrado que si una vasija de reacción ha si-
do previamente revestida sobre sus superficies interiores con
el revestimiento apropiado, puede reducirse considerablemente
10 la acumulación indeseable de polímero sobre dichas superficies
y en algunos casos puede eliminarse totalmente cuando se poli-
merizan monómeros olefínicos en su interior. Hemos encontrado
que cuando las superficies internas de un reactor se recubren
con una composición de revestimiento constituida por una ami-
15 na poliaromática de cadena lineal o ramificada disuelta en una
solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, se elimina
esencialmente la acumulación de polímeros sobre dichas super-
ficies del reactor. Debido a la naturaleza de la composición
de revestimiento, puede ser aplicada a las superficies inter-
20 nas del reactor sin abrir éste, proporcionando así un sistema
de polimerización cerrado. En la polimerización de monómeros
olefínicos, se hace lo mismo en un medio de polimerización acuo-
so que se mantiene en contacto constante con dichas superfi-
cies revestidas durante toda la reacción de polimerización.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se aplica una película
o revestimiento de una amina poliaromática a las superficies
internas de un reactor o vasija de polimerización, simplemente
poniendo en contacto dichas superficies con una solución
25 acuosa de dicha amina poliaromática en un hidróxido de metal
30

10 ABR. 1976



1976

1 alcalino. Análogamente, también se tratan de forma similar
todas las superficies expuestas del interior del reactor,
distintas de las paredes, tales como los tabiques, el agi-
tador y similares. Después de que ha sido aplicada a estas
5 superficies la solución acuosa de hidróxido de metal alcali-
no, puede introducirse en el reactor el medio de polimeri-
zación e iniciarse la reacción sin necesidad de secar las
superficies antes de la introducción del medio de polimeri-
zación. Sin embargo, se prefiere y así es como se obtienen
10 los mejores resultados, después de aplicar la amina poliaro-
mática a las superficies internas del reactor, rociar estas
superficies con agua o llenar el reactor de agua y después
vaciarlo produciéndose así, sorprendentemente, sobre dichas
superficies un revestimiento o película fuertemente adherido
15 que no es afectado por el medio de polimerización, en el sen-
tido de evitar que cumpla la función a que se destina, es
decir, la prevención de la acumulación de polímeros sobre
dichas superficies.

20 No se conoce con certeza el mecanismo exacto mediante
el cual el revestimiento o película de amina poliaromática
funciona evitando la acumulación de incrustaciones poliméri-
cas sobre las superficies internas de la vasija de reacción
pero se cree que se trata de un mecanismo destructor de los
radicales libres o un mecanismo de combinación con radicales
25 libres. Se cree que es así porque se sabe que las diaminas
aromáticas destruyen los radicales libres, por ejemplo, en
su conocida actividad como antioxidantes. Por lo tanto, con
la destrucción de los radicales libres por parte del reves-
timiento o película de amina poliaromática, se inhibe la
30 polimerización sobre las superficies internas del reactor.



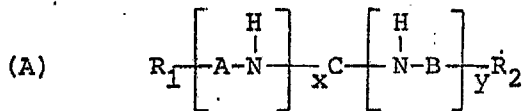
1

Las aminas poliaromáticas útiles en la práctica de esta invención se preparan mediante una reacción de condensación de dos o más de los compuestos citados a continuación o por una reacción de auto-condensación de cualquiera de los

5 compuestos citados a continuación que contienen por lo menos un grupo OH y por lo menos un grupo NH₂. En general, estas reacciones se llevan a cabo con calor en presencia de un catalizador ácido. Las aminas poliaromáticas así formadas tienen las siguientes estructuras generales:

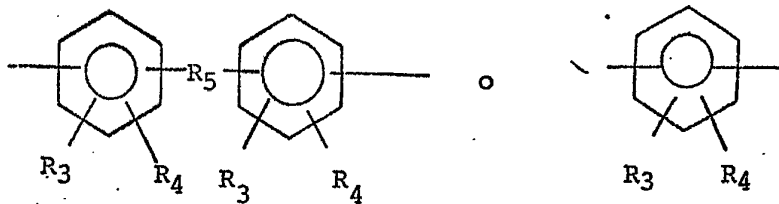
5

10



donde A, B y C son

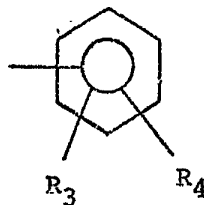
15



20

donde R₃ y R₄ son los definidos anteriormente y R₅ es $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{-N-} \end{array}$, o un grupo alquileo o alquilideno de cadena lineal o ramificada, de 1 a 5 átomos de carbono y donde A, B y C pueden ser iguales o diferentes y las unidades periódicas pueden ser iguales o diferentes; R₁ y R₂ son -H, -OH, -NH₂ o

25



30

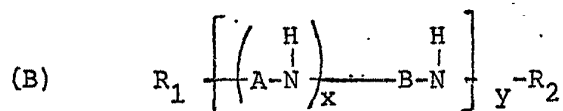
y pueden ser iguales o diferentes; R₃ es -H, halógeno o un grupo alquilo conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes; R₄ es -H, -OH, -NH₂ o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y pueden ser iguales o



1

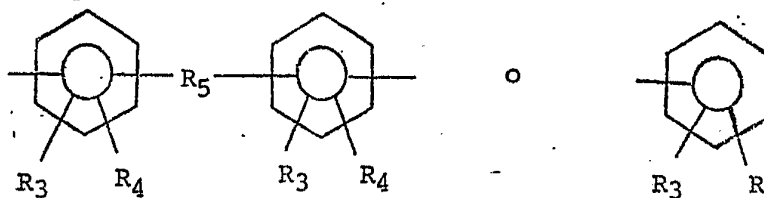
diferentes; x es un número entero de 1 a 20; e y es un número entero de 0 a 20. Cuando se emplea un compuesto trifuncional, como los trihidroxibencenos, por ejemplo, se producirán cadenas ramificadas dando lugar así a una amina poli-aromática ramificada y

5



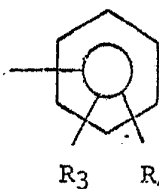
donde A y B son

10



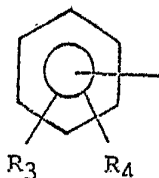
donde R₃, R₄ y R₅ son los mismos que en la fórmula (A) y donde A y B pueden ser iguales o diferentes y las unidades periódicas pueden ser iguales o diferentes; R₁ es -H, -OH, -NH₂ o

15



20

R₂ es -H o

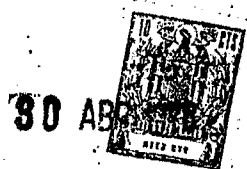


25

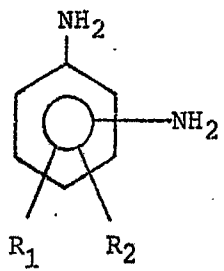
x es un número entero de 1 a 4 e y es un número entero de 1 a 15.

Los compuestos útiles en general en la preparación de las aminas poliaromáticas empleadas en esta invención son (a) los poliaminobencenos de fórmula:

30



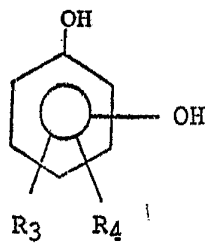
1



5

donde R_1 es -H, $-NH_2$, $-OH$ o un grupo alquilo conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono y R_2 es -H, halógeno o un grupo alquilo como el definido para R_1 como, por ejemplo, orto, meta y para-fenilendiaminas; diaminotoluenos, diaminoxilenos, diaminofenoles, triaminobencenos, toluenos y xilenos; etil-, propil-, butil- y pentil-di- y tri-aminobencenos y similares; siendo los compuestos más preferidos aquéllos donde R_1 es -H y R_2 es -H, metilo o etilo; (b) los fenoles polihídricos de fórmula:

15

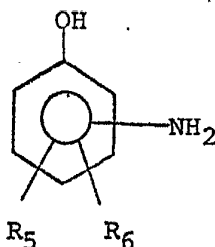


20

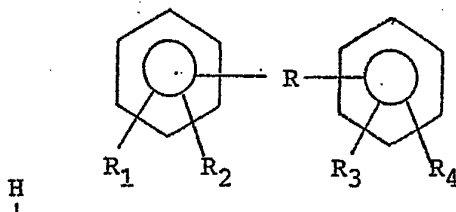
donde R_3 es -H, $-NH_2$, $-OH$ o un grupo alquilo conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono y R_4 es -H, $-OH$, halógeno o un grupo alquilo como el definido para R_3 como, por ejemplo, catecol, resorcinol, clororesorcinol, hidroquinona, floroglucinol, pirogalol, etc; dihidroxitoluenos y xilenos; trihidroxitoluenos y xilenos; etil-, propil-, butil- y pentil-di- y tri-hidroxibencenos; y similares, siendo los compuestos más preferidos aquéllos donde R_3 es -H y R_4 es -H u $-OH$; (c) los aminofenoles y alquil-aminofenoles de fórmula:

25

30



donde R_5 es $-H$, $-NH_2$, $-OH$ o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y R_6 es $-H$, $-NH_2$, halógeno o un grupo alquilo como el definido para R_5 como, por ejemplo, orto, meta y para-aminofenoles; diaminofenoles y triaminofenoles; metil-, etil-, propil-, butil- y pentil-amino- y diamino-fenoles y similares; siendo los compuestos más preferidos aquellos donde R_5 es $-H$ y R_6 es $-H$ o $-NH_2$; y (d) difenilaminas, alquildifenilaminas y otros compuestos de fórmula:



donde R es $-N-$ o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono y R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser cada uno de ellos $-H$, $-NH_2$, $-OH$, halógeno o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y por lo menos dos de ellos son $-NH_2$, $-OH$ o uno de ellos como, por ejemplo, bisfenol A y similares, siendo los compuestos más preferidos aquellos donde R_1 y R_4 son $-OH$ o $-NH_2$ y R_2 y R_3 son $-H$.

El halógeno en las fórmulas anteriores puede ser cloro, bromo, yodo o flúor.

El peso molecular o grado de condensación de la amina poliaromática depende de la relación en la que se combinan las sustancias reaccionantes, el tiempo y la temperatura de calefacción y el tipo y concentración del catalizador. Habi-



1 tualmente, cuando se hacen reaccionar dos o más compuestos,
se emplean en proporciones aproximadamente equimoleculares.
Sin embargo, para que el producto resultante sea soluble en
5 las soluciones acuosas de hidróxidos de metales alcalinos,
debe haber suficientes grupos hidroxilo sobre los núcleos
aromáticos. Por consiguiente, se prefiere emplear cantidades
de los materiales de partida y seleccionar condiciones de
reacción de manera que se obtenga una amina poliaromática
10 con un número máximo de moléculas terminadas en ambos extre-
mos en grupos hidroxilo. Por otra parte, si R_1 y R_2 son grupos
 $-NH_2$, entonces un número suficiente de los grupos R_3 y R_4
deben ser hidroxilo para dar la solubilidad necesaria. Hemos
encontrado que se requieren alrededor de dos o más grupos
15 $-OH$ por cada 1000 unidades de peso molecular. La acidez de
estos grupos hidroxilo es la que aumenta la solubilidad de
la amina poliaromática en las soluciones acuosas de hidróxi-
dos de metales alcalinos, como hidróxido sódico, por ejemplo.

Además, el peso molecular puede ser regulado empleando
20 pequeñas cantidades de compuestos monofuncionales. Por ejem-
plo, pueden utilizarse pequeñas cantidades de una monoamina
aromática o un fenol para terminar la polimerización y con
ello controlar el peso molecular. Las aminas poliaromáticas
con un peso molecular superior a 250 aproximadamente son sa-
tisfactorias para uso en esta invención. El límite superior
25 de pesos moleculares variará con el compuesto o compuestos
particulares utilizados en la formación de la amina poliaro-
mática. Es suficiente decir que la amina poliaromática parti-
cular debe tener un peso molecular tal que sea manejable y so-
luble en la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino
30 de manera que pueda ser fácilmente aplicada a las superficies



1 internas del reactor. Hemos encontrado que se prefieren las
aminas poliaromáticas con un peso molecular comprendido en-
tre 250 y 1000 aproximadamente.

5 Aunque todas las aminas poliaromáticas anteriormente
descritas son útiles en la práctica de esta invención, las
aminas poliaromáticas especialmente útiles son las obtenidas
cuando se hacen reaccionar entre sí una diamina aromática y
un fenol polihídrico. Habitualmente estos compuestos se hacen
reaccionar en relaciones aproximadamente equimoleculares.

10 Sin embargo, se puede utilizar un exceso de la diamina o del
fenol. La única diferencia es que, cuando se emplea un exce-
so del fenol polihídrico, se obtienen aminas poliaromáticas
con un punto de ablandamiento algo más alto que las prepa-
radas en presencia de un exceso de la diamina aromática.

15 Aunque algunas de las aminas poliaromáticas útiles en esta
invención no presentan un punto de ablandamiento definido,
se ha encontrado que entre las aminas poliaromáticas sólidas,
las más satisfactorias son las que tienen un punto de ablanda-
miento comprendido entre 65° y 150°C aproximadamente.

20 El punto de ablandamiento de la amina poliaromática, tal
como se utiliza aquí, se determina como sigue: se funde la
amina poliaromática y se cuele en un molde de aluminio hendi-
do para formar un cubo de 0,5" (12,7 mm) de lado. Se enfría
el molde, se saca el cubo del mismo y se deja enfriar bien.
25 Después se une el cubo al bulbo de un termómetro calentando
el bulbo a una temperatura superior al punto de ablandamiento
esperado y dejándolo sobre un lado del cubo y después enfrián-
do a 35°C. El termómetro con el cubo unido se inserta en un
baño de mercurio que ha sido previamente calentado a 35°C. La
30 inyección se realiza de manera que la cara o lado superior del



ABR. 1978

1 cubo se encuentre 1 pulgada (25,4 mm) por debajo de la super-
ficie del mercurio. Después se calienta el baño de mercurio
a una velocidad de 4°C por minuto. El punto de ablandamiento
se determina como la temperatura a la cual, cuando el cubo
5 asciende, rompe exactamente la superficie del mercurio. Hay
que observar que el cubo debe trepar por el termómetro y no
simplemente emerger. Esto se consigue controlando cuidadosa-
mente la velocidad de aumento de la temperatura del baño de
mercurio.

10 De nuevo se reitera que muchas aminas poliaromáticas
útiles en la práctica de esta invención no presentan puntos
de ablandamiento definidos sino que son materiales viscosos
derramables que normalmente son solubles a la temperatura
ambiente. Sin embargo, cuando estas aminas poliaromáticas se
15 disuelven en soluciones acuosas de hidróxido de metales alcal-
linos y se depositan sobre las superficies internas de un
reactor, dejan una película monomérica e insoluble en agua
sobre dichas superficies, cumpliendo de esta forma los obje-
tivos de la invención.

20 Cuando los compuestos anteriormente identificados son
auto-condensados o se hacen reaccionar con otro u otros com-
puestos, se emplea un catalizador ácido. Hemos encontrado que
el catalizador más eficaz es el HCl. Sin embargo, pueden em-
plearse análogamente otros catalizadores útiles como, por
25 ejemplo, ácido metanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido
sulfanílico, ácido fosfórico, yodo, ácido bencenodisulfónico,
bromuro de hidrógeno (HBr), yoduro de hidrógeno (HI), cloruro
de aluminio y similares. La concentración de catalizador va-
riará con el catalizador particular empleando. Sin embargo,
30 se ha encontrado que es satisfactoria una concentración del



1 catalizador de unos 0,005 a unos 0,20 moles por mol del
compuesto que está siendo auto-condensado o por mol del com-
puesto amino cuando se hace reaccionar uno o más compuestos.
5 En cualquier caso, la cantidad de catalizador empleada no es
crítica.

La temperatura de reacción de los compuestos, solos o
con otros, varía con el tiempo de reacción y con el peso mo-
lecular deseado en el producto final. Por ejemplo, pueden
calentarse rápidamente los ingredientes de la reacción a
10 315°C y después mantenerse a esa temperatura durante diversos
periodos de tiempo. Asimismo, pueden calentarse los ingre-
dientes de reacción a diversas temperaturas superiores a
300°C y enfriarse inmediatamente. Cuando se emplea este últi-
mo procedimiento, definimos el tiempo de reacción como 0 ho-
15 ras. Por consiguiente, la temperatura de la reacción variará
entre 150° y 360°C aproximadamente y el tiempo de reacción
variará entre 0 y 3 horas aproximadamente. El intervalo pre-
ferido de temperaturas de reacción es de 175° a 330°C y el
tiempo de reacción es de 0 a 1 horas. Se sobreentiende, natu-
20 ralmente, que el tiempo y la temperatura particulares selec-
cionados dependen del catalizador empleado y del peso molecular
final de la amina poliaromática deseada.

La solución de revestimiento de amina poliaromática se
prepara por métodos convencionales, utilizando calor y agita-
25 ción cuando es necesario. La amina poliaromática se disuelve
en la solución acuosa del hidróxido de metal alcalino apro-
piado hasta el punto de que el contenido en sólidos de la so-
lución de revestimiento no impida que sea extendida sobre
las superficies internas del reactor mediante boquillas pul-
30 verizadoras montadas permanentemente en su interior. Habitual-



1

mente es satisfactoria una solución de revestimiento con un contenido en sólidos de amina poliaromática comprendida aproximadamente entre 0,1 % y 20,0 % en peso. Sin embargo, el contenido en sólidos depende del peso molecular de la amina poliaromática. Es decir, en ciertos casos, el contenido en sólidos puede ser mayor del 20,0 % o menor del 0,1 % en peso. Además, pueden emplearse aditivos en la solución de revestimiento, si se desea, tales como plastificantes, estabilizantes, lubricantes o cargas y similares. Naturalmente, cuando se emplean aditivos, se realiza el ajuste adecuado del contenido en sólidos de la solución de revestimiento.

5

10

15

20

25

Las soluciones acuosas de hidróxidos de metales alcalinos utilizadas en la preparación de las soluciones de revestimiento de esta invención se preparan a partir de un metal del grupo Ia del Sistema Periódico. Por ejemplo, se emplean hidróxidos como hidróxido sódico, hidróxido de litio, hidróxido potásico, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio e hidróxido de francio. También pueden utilizarse soluciones acuosas de otros compuestos. Por ejemplo, pueden utilizarse soluciones acuosas de aminas cuaternarias, como los hidróxidos de tetraalquilamonio y similares y otras sales de metales alcalinos como fosfatos, por ejemplo fosfato trisódico, y similares. Hemos encontrado que lo importante es que el compuesto seleccionado, en solución acuosa, presente una basicidad o pH suficientemente altos, habitualmente alrededor de 12,4 o más. Sin embargo, se cree que también funcionarán en esta invención algunos compuestos con un pH inferior a 12,4.

30

La temperatura de la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino cuando la amina poliaromática se disuelve en ella no es crítica. Habitualmente es satisfactoria una tempe-



1 ratura comprendida entre unos 0°C y 100°C. Es conveniente agi-
tar durante la disolución de la amina poliaromática y en algu-
nos casos es necesario cuando la amina poliaromática es de
5 elevado peso molecular. Con objeto de obtener los resultados
deseados, la concentración del hidróxido de metal alcalino
en la solución acuosa puede variar aproximadamente entre 0,1%
y 25,0 % en peso. La concentración preferida de hidróxido me-
tálico alcalino es de 0,5 % a 5,0 % en peso.

10 Como se ha indicado anteriormente, la solución de re-
vestimiento se aplica habitualmente a las superficies inter-
nas del reactor por pulverización. Sin embargo, también es po-
sible aplicar la solución de revestimiento inundando el reac-
tor y después vaciándolo pero el método de aplicación más
15 práctico y económico es la pulverización. Después de pulveri-
zar la solución de revestimiento sobre las superficies inter-
nas y vaciar el reactor, puede iniciarse inmediatamente la
reacción de polimerización sin ningún nuevo tratamiento de
dichas superficies. Sin embargo, se ha encontrado que los
mejores resultados se obtienen cuando, después de aplicar la
20 solución de revestimiento a las superficies del reactor, se
pulverizan estas últimas con agua y se vacía el reactor antes
de cargarlo con la mezcla de polimerización. Este revestimen-
to funciona igualmente bien en superficies de vidrio o metá-
licas, tales como acero inoxidable y similares.

25 Se cree que la pulverización de la solución de reves-
timiento sobre las superficies internas del reactor con agua
ejerce un efecto no disolvente haciendo que la amina poliaro-
mática precipite y se adhiera a las superficies del reactor.
Se cree que ocurre esto porque se ha encontrado que la amina
30 poliaromática es expulsada de la solución al diluir con agua



1 la solución acuosa de revestimiento de hidróxido metálico
alcalino. Aunque no se conoce con certeza el mecanismo exac-
to de adhesión del revestimiento a la superficie, se cree
que implica cierto tipo de fuerza eléctrica o adsorción en-
5 tre las superficies del reactor y la amina poliaromática.
En cualquier caso, la composición de revestimiento de esta
invención elimina sustancialmente la acumulación de polímero
sobre las superficies del reactor y la escasa acumulación de
polímero que pudiera ocurrir, en caso de presentarse alguna,
10 es del tipo arenoso que resulta de tal carácter que es fácil-
mente separable de las superficies del reactor. La acumula-
ción de polímero que debe ser evitada es la denominada
"acumulación de papel" ya que este tipo de acumulación es
muy difícil de eliminar y habitualmente requiere el raspado
15 manual o un chorro a gran presión de agua o de cualquier
otro líquido. En cualquier caso, el reactor debe ser abierto
para limpiarlo lo que, naturalmente, permite el escape a la
atmósfera del cloruro de vinilo que no ha reaccionado.

De acuerdo con esta invención, pueden realizarse va-
20 rias polimerizaciones en un reactor revestido antes de tener
que revestir de nuevo su superficie. Sin embargo, hemos en-
contrado que es expeditivo y preferible revestir las superfi-
cias internas del reactor después de cada operación de poli-
merización realizada en el mismo. Esto presenta la clara ven-
25 taja de eliminar esencialmente el escape de vapores de monó-
mero que no han reaccionado a la atmósfera circundante, que
bajo las actuales regulaciones gubernamentales en algunos
países debe ser mínimo. Como se ha señalado anteriormente,
con las boquillas pulverizadoras permanentemente montadas en
30 puntos estratégicos del reactor, es posible alcanzar todas



1 sus superficies internas. Después de completar cada polimeri-
zación y vaciar el reactor, las superficies internas se pulve-
rizan con agua y se lava el reactor. A continuación se pulve-
5 riza la solución de revestimiento sobre las superficies y se
vacía el exceso de solución del reactor de tal forma que la
solución pueda ser enviada a un sistema de recuperación si
así se desea. Después se pulverizan las superficies con agua
y el efluente se tira o se recupera a voluntad. A continua-
ción se carga el reactor con el medio y los ingredientes de
10 polimerización en la forma habitual y se inicia la reacción
de polimerización. Este ciclo de operación se repite después
de cada polimerización sin abrir el reactor.

Después de cada aplicación de la composición de revesti-
miento a las superficies internas de la vasija de reacción
15 y pulverización de las mismas con agua, la reacción a efectuar
en el equipo puede ser iniciada inmediatamente sin que sea
necesaria ninguna modificación particular de las técnicas de
procesado debida a la presencia del revestimiento. Además,
la utilización de la vasija de reacción internamente revesti-
20 da de esta invención no afecta adversamente a la estabilidad
térmica ni a otras propiedades físicas y químicas de los po-
límeros producidos en ella.

Aunque esta invención es ilustrada específicamente en
lo que sigue considerando la polimerización en suspensión del
25 cloruro de vinilo, se sobreentiende que el aparato y el proce-
dimiento pueden ser aplicados análogamente a la polimeriza-
ción en dispersión, emulsión o suspensión de cualquier monó-
mero o monómeros etilénicamente insaturados polimerizables
con los que se produzca una acumulación indeseable de polímero.
30 Son ejemplos de estos monómeros otros haluros de vinilo y ha-

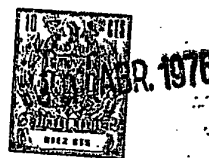


BR. 1976

1 luros de vinilideno como bromuro de vinilo, cloruro de vini-
lidenio, etc; monómeros vinilidénicos que contienen por lo
5 menos un grupo $\text{CH}_2=\text{C}$ terminal, tales como ésteres de ácido
acrílico, por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo,
acrilato de butilo, acrilato de octilo, acrilato de cianoeti-
lo y similares; acetato de vinilo; ésteres de ácido metacrí-
lico como metacrilato de metilo, metacrilato de butilo y si-
milares; estireno y derivados de estireno tales como α -me-
tilestireno, viniltolueno y cloroestireno; vinilnaftaleno;
10 diolefinas como butadieno, isopreno, cloropreno y similares;
y mezclas de cualquiera de estos tipos de monómeros y otros
monómeros vinilidénicos copolimerizables con ellos; y otros
monómeros vinilidénicos de los tipos conocidos por los exper-
tos en la técnica.

15 Sin embargo, esta invención es especialmente aplicable
a la polimerización en suspensión del cloruro de vinilo, solo
o en mezcla con otro u otros monómeros vinilidénicos que
contengan por lo menos un grupo $\text{CH}_2=\text{C}$ terminal, copolimeri-
zable con aquél, en proporciones de hasta alrededor del 80 %
20 en peso o más, calculada sobre el peso de la mezcla de monó-
meros, ya que la acumulación de polímero en la vasija de
reacción constituye un problema especialmente grave en este
caso.

25 En esta invención, el proceso de polimerización se lle-
va a cabo habitualmente a una temperatura comprendida entre
unos 0°C y unos 100°C, de acuerdo con el monómero o monómeros
particulares polimerizados. Sin embargo, se prefiere emplear
temperaturas comprendidas entre unos 40°C y unos 70°C, ya
30 que, a estas temperaturas, se producen polímeros que presen-
tan las propiedades más beneficiosas. El tiempo de la reac-



1 ción de polimerización varía normalmente entre unas 2 y unas
15 horas.

5 El proceso de polimerización puede ser llevado a cabo
a las presiones autógenas aunque pueden emplearse presiones
super-atmosféricas de hasta 10 atmósferas o más con ciertas
ventajas en el caso de los monómeros más volátiles. También
pueden emplearse presiones superiores a la atmosférica con
los monómeros que a las temperaturas de reacción presentan
las volatilidades requeridas para la refrigeración a reflujo
10 de la mezcla de reacción.

Además, el proceso de polimerización puede ser llevado
a cabo utilizando una técnica de reactor lleno, es decir,
la vasija de reacción se llena completamente con el medio de
polimerización y se mantiene así durante toda la reacción
15 mediante la adición constante a la misma de agua o de líquido
complementario adicional que contiene el monómero o monó-
meros en las mismas proporciones que al principio. Después
de la adición de una cierta cantidad predeterminada de líquido,
se termina la reacción de polimerización, habitualmente
20 por adición a la misma de un agente interruptor. La necesidad
de la adición de líquido es debida a la reducción de volumen
del medio de reacción producida por la conversión del monó-
mero o monómeros en polímero.

25 Con objeto de clasificar los diversos revestimientos, como
se indica especialmente en los ejemplos específicos que
siguen, hemos diseñado una escala de clasificaciones con res-
pecto a la acumulación de papel y arenosa, como se ha descri-
to antes. A un reactor no revestido, donde se producen can-
tidades normales de ambos tipos de acumulación, se atribuye
30 una clasificación de 1,5. Cualquier clasificación por debajo



1 de 1,0 es buena o constituye una mejora clara. En otras palabras, la clasificación 0,0 es perfecta y así sucesivamente.

5 Con objeto de definir más claramente esta invención, incluimos los siguientes ejemplos específicos. Se sobreentiende, sin embargo, que se consideran simplemente ilustrativos y no limitativos. En los ejemplos, todas las partes y porcentajes se dan en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

10 En este ejemplo se prepara la amina poliaromática por reacción de m-fenilendiamina (m-PDA) con resorcinol (Res.) en proporciones equimoleculares. Se utiliza HCl como catalizador en la siguiente receta:

	<u>moles</u>	<u>gramos</u>
m-PDA	1,0	108
Res.	1,0	110
HCl	0,1	3,65

15 Se mezclan previamente la m-PDA y el Res. y se cargan en un matraz de fondo redondo de 3 bocas. Se agrega el catalizador HCl y se empieza a calentar pasando la temperatura desde la ambiente hasta 315°C lo más rápidamente posible. La fusión de la carga se produce a unos 60-70°C. Cuando la mayor parte del sólido ha fundido, se introduce una corriente de nitrógeno gaseoso en la masa fundida mediante un tubo sumergido, que sirve para agitar la mezcla. La mezcla de reacción se mantiene a 315°C durante un periodo de media hora.

20 Después se retira la fuente de calor y se dirige al matraz una corriente de aire. Cuando la temperatura ha descendido a 250°C, se apaga la mezcla vertiéndola en una mezcla de agua y hielo, con agitación. Después se filtra la amina poliaromática y se seca al aire a la temperatura ambiente. El punto

25

30



1 de ablandamiento de la amina poliaromática o resina es 111°C.

Después la amina poliaromática se disuelve en NaOH
0,25N para formar una solución de revestimiento al 1,5 % en
5 peso. Las superficies internas del reactor se revisten con
dicha solución y después se enjuagan con agua. Entonces se
carga en el reactor, de la forma habitual, la siguiente re-
ceta:

	Cloruro de vinilo	1000 g
	Agua (desmineralizada)	2055 g
10	Vinol 540*	0,5 g
	SPB** (catalizador)	0,5 cc

* poli(acetato de vinilo)hidrolizado al 89 %

** peroxidicarbonato de di-sec-butilo.

15 La reacción se lleva a cabo en un reactor lleno, es
decir, se agrega agua suficiente para llenar el reactor y a
una temperatura de 57°C, con agitación. La reacción se pro-
sigue con adición de agua a medida que la mezcla se contrae
debido a la formación de polímero, con objeto de mantener
lleno el reactor. La reacción se interrumpe por adición de
20 400 g de agua. El contenido del reactor se saca en la forma
habitual y las superficies internas se clasifican de acuerdo
con el procedimiento antes mencionado para clasificación de
las superficies. La clasificación fué la siguiente: acumula-
ción de papel 0,0 y acumulación arenosa (sobre los álabes
25 del agitador) 0,1. Puede observarse fácilmente que el reactor
revestido es muy superior al de control, o reactor no reves-
tido, que presenta una clasificación de 1,5.

EJEMPLO 2

30 En este ejemplo se sigue el procedimiento del Ejemplo 1
para la preparación de la amina poliaromática a excepción de

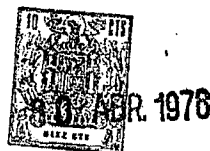


SEP. 1976

1 que se utiliza H_3PO_4 como catalizador en lugar de HCl y la
temperatura se lleva a 270°C y después se interrumpe. El
producto de condensación resultante de m-PDA y Res. tiene
5 un punto de ablandamiento de 65°C. Después la amina poliaromática se disuelve en NaOH 0,25N para formar una solución al 1,5 %. La solución de revestimiento se aplica a las superficies internas del reactor y después se enjuaga con agua. Se utilizan la receta de polimerización y las condiciones de reacción descritas en el Ejemplo 1. Al final de la polimerización y después de sacar el contenido del reactor, las superficies internas estaban excepcionalmente limpias siendo las clasificaciones: acumulación de papel 0,0 y acumulación arenosa 0,05.

EJEMPLO 3

15 En este ejemplo la amina poliaromática se prepara por condensación de 0,2 moles de m-PDA con 0,4 moles de bisfenol A con 0,4 moles de bisfenol A (BPA) en presencia de 0,02 moles de HCl como catalizador. La temperatura de la mezcla de reacción se eleva a 200°C y se mantiene en ese valor durante media hora. Después se interrumpe la calefacción y la
20 agitación y se vierte el producto de reacción. Al enfriar, el producto de reacción resulta ser una resina pegajosa de color pardo oscuro. El punto de ablandamiento es demasiado bajo para poder ser determinado. Entonces el producto se disuelve en NaOH 0,25N para formar una solución al 1,5 %. Esta solución se aplica a las superficies del reactor y después se enjuaga con agua. En la reacción de polimerización subsiguiente se emplean la receta y el procedimiento del Ejemplo 1. Después de sacar el contenido del reactor, las superficies dan
25 una clasificación de 0,0 para la acumulación de papel y 1,0
30



1 para la acumulación arenosa.

EJEMPLO 4

5 En este ejemplo, la amina poliaromática utilizada es el producto de auto-condensación de m-aminofenol. Se introducen 54,5 g (0,5 moles) de m-aminofenol en un matraz de fondo redondo y 3 bocas, provisto de termómetro y un refrigerante de aire corto. Se emplea un agitador magnético. Se añaden 4,2 ml (0,05 moles) de HCl como catalizador y se inicia la calefacción. El medio de reacción se calienta a 175°C y se mantiene a esa temperatura durante un periodo de 4 horas. Después de retirar la fuente de calor y enfriar, el producto formado es una resina pegajosa negra con un punto de ablandamiento demasiado bajo para ser determinado. Después se disuelve el producto en NaOH 0,25N para formar una solución de revestimiento al 1,5 % que se aplica a las superficies del reactor y se enjuaga con agua. El reactor se carga con la receta del Ejemplo 1 y se polimeriza de la misma forma. Al sacar el contenido del reactor, las superficies están extraordinariamente limpias con unas clasificaciones de 0,0 para la acumulación de papel y 0,0 para la acumulación arenosa.

20

EJEMPLO 5

25 Aquí la amina poliaromática se prepara mediante una reacción de condensación de tres componentes, a saber: 0,5 moles de m-fenilendiamina (m-PDA), 0,5 moles de resorcinol (Res.) y 0,5 moles de p-aminofenol (PAP). Las sustancias reaccionantes se funden juntas con agitación. Se añaden 6,2 ml de HCl y la mezcla se calienta a 250°C, en cuyo momento se toma una muestra que forma una resina dura a la temperatura ambiente. Se saca el contenido del reactor y al enfriar forma una resina frágil de color oscuro que tiene un punto

30



1 de ablandamiento de 78°C. La amina poliaromática así formada
se disuelve después en NaOH 0,5N para dar una solución de
revestimiento al 1,5 % que se aplica a las superficies del
reactor y se enjuaga con agua. De nuevo se carga el reactor
5 con la receta del Ejemplo 1 y se polimeriza en las mismas con-
diciones allí descritas. Después de vaciar el reactor, las
superficies presentan muy buen aspecto, solamente con algunas
manchas de acumulación de papel y arenosa. Las clasificaciones
son 0,2 para la acumulación de papel y 0,2 para la acumula-
10 ción arenosa.

EJEMPLO 6

En este ejemplo, la amina poliaromática se prepara por
reacción de condensación de cuatro componentes en las siguien-
tes proporciones:

	<u>Gramos</u>	<u>Moles</u>
(1) m-fenilendiamina (m-PDA)	21,6	0,20
(2) resorcinol (Res.)	16,5	0,15
(3) floroglucinol	8,1	0,05
(4) m-aminofenol	21,8	0,20

20 Las sustancias reaccionantes anteriores se mezclan en-
tre sí en un vaso de precipitados y después se pasan al matraz
de reacción. Se añaden 2,5 ml de HCl y se inicia la calefac-
ción. La mezcla de reacción se agita tan pronto como es posi-
ble. Se encuentra que el producto de reacción es sólido al
25 enfriar cuando se alcanza una temperatura de 260°C. Después
se vierte el contenido del matraz y se enfría. La amina poli-
aromática es una resina dura, frágil y roja oscura, y tiene
un punto de ablandamiento de 68°C. Después la resina se disuel-
ve en NaOH 0,5N para formar una solución de revestimiento
30 al 1,5 %. La solución se aplica a las superficies del reactor



ABR. 1976

1 y después se enjuaga con agua. De nuevo se emplea el proce-
dimiento de polimerización y la receta del Ejemplo 1. Des-
pués de sacar el contenido del reactor, se observa que las
superficies se encuentran en excelente estado y están exen-
5 tas de acumulaciones. Las clasificaciones son 0,0 para la
acumulación de papel y 0,0 para la acumulación arenosa.

EJEMPLO 7

En este ejemplo, se utiliza un componente halogenado.
Se emplean 0,15 moles (16,2 g) de m-PDA y 0,15 moles (21,7 g)
10 de 4-clororesorcinol que se cargan en el matraz de reacción.
Después se añaden 1,3 ml de HCl y se comienza a calentar. La
temperatura se lleva a 275°C y entonces se retira el calor.
El producto es muy viscoso y se vierte con dificultad a
275°C. Cuando se enfría, la amina poliaromática resinosa
15 fría parece coque. El punto de ablandamiento es demasiado
elevado para ser determinado. Se agrega producto suficiente
sobre NaOH 0,5N para formar una solución al 1,5 %. Sin embar-
go no todo se disuelve y el producto disuelto total es el
0,6 %. La solución se aplica a las superficies del reactor
20 y se enjuaga con agua. Se utilizan el procedimiento de poli-
merización y la receta del Ejemplo 1. Una vez completada la
polimerización y sacado el contenido del reactor se examinan
las superficies internas y se observa que se encuentran en
excelente forma. Las clasificaciones son 0,0 para la acumula-
25 ción de papel y 0,0 para la acumulación arenosa.

EJEMPLO 8

En este ejemplo se auto-condensa o-aminofenol. En el
matraz de reacción se cargan 54,5 g (1,0 moles) de o-amino-
30 fenol. Se añaden 4,2 ml (0,05 moles) de HCl como catalizador
y se inicia la calefacción. El medio de reacción se calienta



1 a 175°C con agitación tan pronto como la carga es suficien-
tamente fluída para permitirlo. La temperatura se mantiene
5 a 175°C durante un periodo de 4 horas. Después el producto
de reacción se vierte y se deja enfriar. El producto frío es
un alquitrán negro y pegajoso y, por consiguiente, el punto
de ablandamiento es demasiado bajo para ser determinado. Des-
pués el producto se disuelve en NaOH 0,5N para dar una so-
lución de revestimiento al 1,5 %. A continuación la solución
10 se aplica a las superficies del reactor de polimerización
y se enjuaga con agua.

El reactor se carga con la receta del Ejemplo 1 y se
polimeriza de la misma forma. Después de sacar el contenido
del reactor, se encuentra que las superficies están muy lim-
pias, con unas clasificaciones de 0,0 para la acumulación de
15 papel y 0,0 para la acumulación arenosa.

EJEMPLO 9

La amina poliaromática producida en el Ejemplo 1, es
decir, el producto de la reacción de condensación de m-PDA
y resorcinol, se disuelve en hidróxido potásico 0,25N en can-
20 tidad suficiente para formar una solución de revestimiento
al 1,5 %. La solución se aplica a las superficies del reactor
y después se enjuaga con agua. La reacción de polimerización
se lleva a cabo como en el Ejemplo 1. Después de sacar el con-
tenido del reactor, las superficies están exentas de acumula-
25 ciones de papel y solamente presentan pequeñas cantidades de
acumulación arenosa dispersa sobre el tabique y el eje y los
álabes del agitador. Las clasificaciones son 0,0 para la acu-
mulación de papel y 0,0 para la acumulación arenosa.

EJEMPLO 10

30 En este ejemplo la amina poliaromática se prepara por



ABR. 1970

1 condensación de monohidrocloreuro de 2,4-toluendiamina con re-
sorcinol sin utilizar un catalizador, ya que al utilizar la
forma de monohidrocloreuro hay presente HCl suficiente para
catalizar la reacción. Los dos ingredientes se mezclan en
5 un vaso de precipitados en las siguientes proporciones:

100 g de monohidrocloreuro de 2,4-toluendiamina

69,3 g de resorcinol.

Después de mezclar, la mezcla se transfiere a un matraz
de fondo redondo de 3 bocas y se comienza a calentar con agi-
10 tación. La mezcla se calienta a 250°C durante un periodo de
dos horas y media y después se saca el contenido. Al enfriar
el producto de reacción es una resina dura y frágil con un
punto de ablandamiento de 129°C. El producto se disuelve en
NaOH 0,5N para formar una solución al 1,5 %. Después la solu-
15 ción se aplica a las superficies del reactor y se enjuaga con
agua. Se utiliza la receta y el procedimiento del Ejemplo 1
en la subsiguiente reacción de polimerización. Después de sa-
car el contenido del reactor, las superficies se clasifican
como 0,0 para la acumulación de papel y 0,2 para la acumula-
20 ción arenosa.

El revestimiento de las superficies internas del reac-
tor de polimerización de acuerdo con esta invención, reduce
sustancialmente y, en muchos casos, elimina prácticamente la
acumulación de polímeros sobre dichas superficies durante
25 la reacción de polimerización y por lo tanto da lugar a una
mayor producción por unidad de tiempo. En los casos donde se
acumula un poco de polímero sobre las superficies internas,
no es del tipo duro, áspero y difícil de eliminar sino que
es fácilmente separado sin emplear los tediosos y difíciles
30 métodos de rascado que actualmente son necesarios en la téc-



PD 1976

1

nica. Lo que es más importante, esta invención permite utilizar un sistema de polimerización cerrado que, en el caso de la polimerización del cloruro de vinilo, tiene la ventaja de reducir drásticamente las partes por millón de cloruro de vinilo en la atmósfera de la fábrica.

5

10

En el caso de cualquiera de las aminas poliaromáticas aquí descritas empleando los procedimientos de cualquiera de los ejemplos anteriores, se repite el ciclo con cada remesa sin abrir el polimerizador. Esto se consigue utilizando boquillas pulverizadoras montadas en la cúpula de la vasija de reacción o polimerizador, pulverizando la solución de revestimiento sobre las superficies internas, vaciando y recuperando, si se desea, pulverizando con agua a través de las mismas boquillas, vaciando y después cargando la mezcla de polimerización. Después de la polimerización, se saca el contenido de la vasija y el interior se enjuaga con agua mediante las boquillas pulverizadoras. Después se repite el ciclo sin abrir el reactor. Otras numerosas ventajas de esta invención resultarán evidentes para los expertos en la técnica.

15

20

Aunque esta invención ha sido descrita refiriéndose a sus realizaciones específicas, ciertas modificaciones y equivalentes resultarán evidentes a los expertos en la técnica y se pretende que están incluidas dentro del alcance de esta invención que solamente está limitada por las reivindicaciones del apéndice.

25

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

30

1. Un procedimiento para eliminar sustancialmente la acumulación de polímeros sobre las superficies internas de una

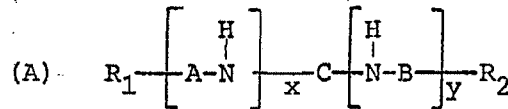


ARD 1976

1

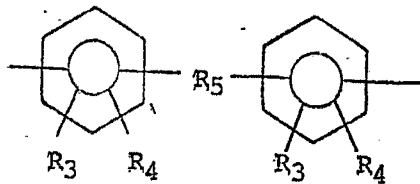
vasija de reacción de polimerización, que consiste en aplicar a dichas superficies una solución de revestimiento constituida por una amina poliaromática de cadena lineal o ramificada, con un peso molecular superior a 250 aproximadamente, disuelta en una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, cuya amina poliaromática tiene una estructura seleccionada entre :

5



10

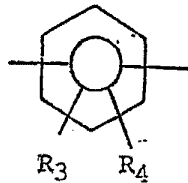
donde A, B y C son



15

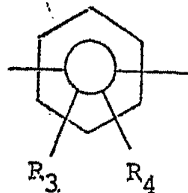
donde R₅ es $\begin{array}{c} H \\ | \\ -N- \end{array}$ o un grupo alquileo o alquilideno de cadena lineal o ramificada conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono, o

20



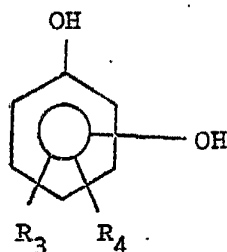
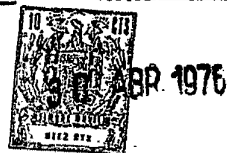
y donde A, B y C pueden ser iguales o diferentes y cada unidad periódica puede ser igual o diferente: R₁ y R₂ son -H, -OH, -NH₂ o

25



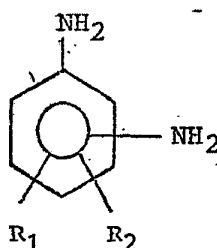
30

y pueden ser iguales o diferentes; R₃ es -H, halógeno o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes; R₄ es -H, -OH, -NH₂ o un grupo alquilo de 1 a

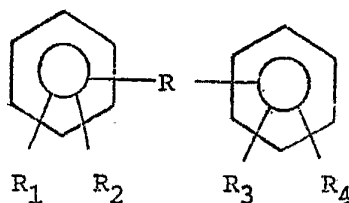


donde R_3 es $-H$, $-NH_2$, $-OH$ o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y R_4 es $-H$, halógeno o un grupo alquilo como el definido para R_3 .

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
10 la amina poliaromática es el producto de reacción de un poliaminobenceno de fórmula



donde R_1 es $-H$, $-NH_2$, $-OH$ o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y R_2 es $-H$, halógeno o un grupo alquilo como el definido para R_1 , y un compuesto seleccionado entre difenilaminas, alquil-difenilaminas y otros compuestos todos ellos de
20 fórmula



donde R es $-N-$ o un grupo alquilenos o alquilideno de cadena lineal o ramificada, conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono; y R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser cada uno de ellos $-H$, $-NH_2$, $-OH$, halógeno o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y por lo menos uno de ellos es $-OH$.

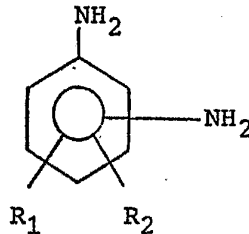
30



1

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la amina poliaromática es el producto de reacción de un poliaminobenceno de fórmula

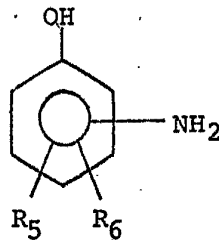
5



10

donde R_1 es -H, $-NH_2$, -OH o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y R_2 es -H, halógeno o un grupo alquilo como el definido para R_1 , y un aminofenol o un alquil-aminofenol de fórmula

15

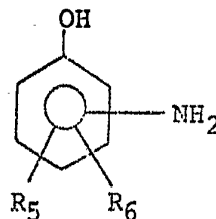


20

donde R_5 es -H, $-NH_2$, -OH o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y R_6 es -H, $-NH_2$, halógeno o un grupo alquilo como el definido para R_5 .

25

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la amina poliaromática es el producto de reacción de un aminofenol o de un alquil-aminofenol de fórmula



30

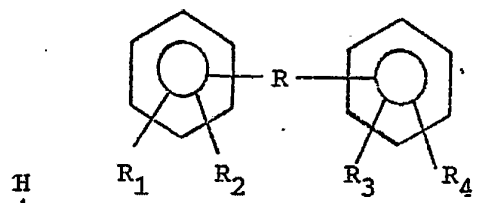
donde R_5 es -H, $-NH_2$, -OH o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y R_6 es -H, $-NH_2$, halógeno o un grupo alquilo co-



1

mo el definido para R₅, y un compuesto seleccionado entre difenilaminas, alquil-difenilaminas y otros compuestos todos ellos de fórmula

5



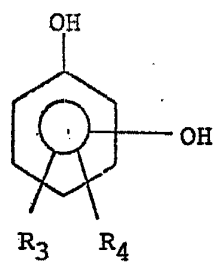
10

donde R es -N- o un grupo alquileno o alquilideno de cadena lineal o ramificada, conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono y R₁, R₂, R₃ y R₄ pueden ser cada uno de ellos -H, -NH₂, -OH, halógeno o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y por lo menos uno de ellos es -OH o -NH₂.

15

8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la amina poliaromática es el producto de reacción de un fenol polihídrico de fórmula

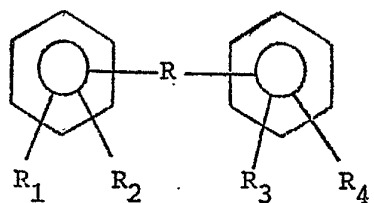
20



25

donde R₃ es -H, -NH₂, -OH o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y R₄ es -H, halógeno o un grupo alquilo como el definido para R₃ y un compuesto seleccionado entre difenilaminas y alquil-difenilaminas y otros compuestos todos ellos de fórmula

30



donde R es -N- o un grupo alquileno o alquilideno de cadena



NO 1976
BR. 1976

1 lineal o ramificada, que contiene de 1 a 5 átomos de carbono y R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser cada uno de ellos $-H$, $-NH_2$, $-OH$, halógeno o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y por lo menos uno de ellos es $-NH_2$.

5 9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la solución de revestimiento contiene alrededor de 0,10 % a 20,0 % en peso de la amina poliaromática.

10 10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el hidróxido de metal alcalino es hidróxido sódico.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el hidróxido de metal alcalino es hidróxido potásico.

12. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el hidróxido de metal alcalino es hidróxido de litio.

15 13. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la amina poliaromática tiene un peso molecular comprendido entre 250 y 1000 aproximadamente.

14. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la amina poliaromática es el producto de reacción de m-fenilendiamina y resorcinol.

20 15. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la amina poliaromática es el producto de reacción de m-fenilendiamina y bisfenol A.

25 16. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la amina poliaromática es el producto de reacción de o-fenilendiamina y resorcinol.

17. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la amina poliaromática es un aminofenol auto-condensado.

18. Un procedimiento según la Reivindicación 14, donde el hidróxido de metal alcalino es hidróxido sódico.

19. Un procedimiento según la Reivindicación 18, donde

30



1978

1 la concentración de hidróxido sódico en la solución acuosa está comprendida entre 0,1 % y 25,0 % en peso aproximadamente.

5 20. Un procedimiento según la Reivindicación 19, donde de la solución de revestimiento contiene alrededor de 0,10 % a 20,0 % en peso de la amina poliaromática.

10 21. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la amina poliaromática tiene un punto de ablandamiento comprendido aproximadamente entre 65°C y 150°C.

15 22. Un procedimiento según la Reivindicación 20, donde la amina poliaromática tiene un punto de ablandamiento comprendido aproximadamente entre 65°C y 150°C.

20 23. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la amina poliaromática es el producto de reacción de m-fenilendiamina, resorcinol y p-aminofenol.

25 24. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la amina poliaromática es el producto de reacción de m-fenilendiamina, resorcinol, floroglucinol y m-aminofenol.

30 25. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la amina poliaromática es un producto de reacción auto-condensado que contiene por lo menos un grupo -OH, y por lo menos un grupo -NH₂.

35 26. Se reivindica por último como objeto que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR SUSTANCIALMENTE LA ACUMULACION DE POLIMEROS SOBRE LAS SUPERFICIES INTERNAS DE UNA VASIJA DE REACCION DE POLIMERIZACION.



ABR. 1976

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta y siete páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 30 de Abril de 1.976

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

15

20

25

30