



ESPAÑA

19 ES	21 21	NUMERO 44 9769	19 A1
22		FECHA DE PRESENTACION 12 JUL. 1976	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
50.87975	18 - 7 - 1975	Japón

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F, C08K	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION "Procedimiento para reducir la deposición de incrustación de polí- mero sobre las paredes del reactor de polimerización."
---

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

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6-1 Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku TOKYO (Japon)
---

72 INVENTOR (ES) 1.- Shunichi KOYANAGI 2.- Toshihide SHIMIZU (todos de nacionalidad japonesa) 3.- Kenji FUSHIMI
--

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

74 REPRESENTANTE D. Carlos Roeb Ungeheuer.
---

449769

- 1 -

1                    RESUMEN DE LA DESCRIPCION

                  Un método para polimerizar cloruro de vinilo con el  
fin de impedir que se deposite incrustación de polímero sobre  
las paredes y otras superficies en contacto con monómeros en  
5 un reactor de polimerización. De acuerdo con el método, uno e  
varios productos, entre yodo, compuestos de yodo, bromo, com-  
puestos de bromo, tiocianato, isotiocianato, ácido fítico, -  
sus derivados, hidratos de carbono reductores y ciertos otros  
compuestos se añaden a la mezcla de polimerización. El efecto  
10 de este método puede fomentarse sinérgicamente con revesti- -  
mientos de un compuesto orgánico polar o un tinte orgánico so  
bre aquellas superficies.

FONDO DE INVENTO

15                    Este invento se relaciona con un método para la po-  
limerización de cloruro de vinilo o una mezcla monómero de -  
cloruro de vinilo, como componente principal con uno o varios  
monómeros copolimerizables, para evitar por ello que se depo-  
site incrustación de polímero sobre las paredes y otras super  
ficies en contacto con el monómero o los monómeros en un reac  
20 tor de polimerización.

                  Para la preparación de resinas de cloruro de polivi  
nilo, se conocen varios métodos, incluyendo polimerización de  
suspensión, polimerización de emulsión, polimerización de so-  
lución, polimerización de fase de gas y polimerización a gra-  
25 nel. Sin embargo, ninguno de estos métodos de la técnica ante  
rior ha esta libre de los problemas de la incrustación de po-  
límero, que se depositaba sobre las superficies de un reactor  
de polimerización durante la marcha de polimerización. De -  
30 acuerdo con los métodos de la técnica anterior, las superfi--

1 cles en contacto con monómero, incluyendo las paredes interio  
res del reactor, y superficies de un agitador, previsto en el  
reactor, usualmente resultan cubiertas con incrustación de po  
límico durante la marcha de polimerización, dando por resulta  
5 do rendimientos de polímero decrecientes y rebaja de la capa  
cidad refrigeradora del reactor. Además, tiende a ocurrir que  
piezas de la incrustación de polímero, así depositada, even--  
tualmente se desprendan de las superficies y penetron dentro  
del producto polímero resultante, degradando por ello su cali  
10 dad. Además, lo que es peor es que la limpieza del reactor de  
polimerización para eliminar la incrustación de polímero des  
pués de cada lote de polimerización, no sólo requiere mucho -  
trabajo y tiempo, sino que también da origen a un serio pro--  
blema respecto a la salud de los obreros, debido a la toxici  
15 dad del monómero no reaccionado, absorbido en la incrustación  
de polímero.

De acuerdo con otro método de la técnica anterior,  
la producción de la deposición de incrustación de polímero so  
bre las paredes interiores y otras superficies de un reactor -  
20 de polimerización se ha propuesto alcanzarse por revestimien  
to de las superficies antes de cada lote de polimerización con  
un compuesto seleccionado entre compuestos orgánicos polares,  
tales como compuestos de amina, compuestos de quinona y com--  
puestos de aldehído, tintes y pigmentos orgánicos (véase pa--  
25 tente de EE.UU. 3.669.946). Este método, sin embargo, resulta  
inconveniente por el complicado procedimiento de secado, que  
debe seguirse después de tal revestimiento y por la producti  
vidad rebajada del reactor de polimerización, debido a los -  
30 tiempos relativamente prolongados, empleados para el revesti-

1 miento durante intervalos entre los lotes de polimerización,  
así como por polución ambiental y problemas sanitarios, que -  
deben causarse por los disolventes orgánicos empleados en -  
grandes cantidades junto con los compuestos revestidores.

5 RESUMEN DEL INVENTO

El objeto del presente invento es procurar un méto-  
do nuevo y mejorado, libre de los problemas arriba descritos  
para la producción eficaz de la deposición de incrustación de  
polímero sobre las paredes y otras superficies en el reactor  
10 de polimerización en cualquier tipo de polimerización de clo-  
ruro de vinilo con una eficacia de producción muy alta.

El método para polimerizar cloruro de vinilo o una  
mezcla monómera de cloruro de vinilo, como principal componen-  
te, con uno o varios monómeros copolimerizables, de acuerdo -  
15 con el presente invento, comprende añadir, a una mezcla de po-  
limerización, por lo menos un aditivo, seleccionado del grupo  
consistente en yodo, compuestos de yodo, bromo, compuestos de  
bromo, tiocianatos, isotiocianatos, ácido fítico, sales de áci-  
do fítico y compuestos orgánicos reductores.

20 La prevención de deposición de incrustación de polí-  
mero de acuerdo con el método arriba señalado, puede fomentar-  
se ulteriormente por revestimiento de las varias superficies,  
que entran en contacto con el monómero o monómeros con un com-  
puesto orgánico polar o un tinte orgánico.

25 DESCRIPCION DETALLADA DE LAS EJECUCIONES PREFERIDAS

Los aditivos, que deben ser incluidos en la mezcla  
de polimerización, de acuerdo con el método del presente inven-  
to, se seleccionan del grupo consistente en yodo; sales de yo-  
do inorgánicas, tales como yoduro sódico, yoduro potásico, yo-  
30

1 duro amónico, yoduro cálcico, yoduro magnésico, yoduro de zinc,  
yoduro de hierro y yoduro de níquel; yoduro de hidrógeno; com-  
puestos orgánicos de yodo, tales como etil yoduro y butil yo-  
5 duro; compuestos de yodo con valencia positiva, tales como -  
tiocianato de yodo I (SCN), perclorato de yodo I ( $\text{ClO}_4$ ), cian-  
nuro de yodo I (CN), acetato de yodo I ( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>3</sub>, nitrato de  
yodo I ( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub> y un sulfato de yodo  $\text{I}_2(\text{SO}_4)_3$  o I ( $\text{SO}_4$ ); bromo;  
sales inorgánicas de bromo, tales como bromuro sódico, bromuro  
10 potásico, bromuro amónico, bromuro cálcico, bromuro de magne-  
sio, bromuro de zinc, bromuro de hierro y bromuro de níquel;  
compuestos orgánicos de bromo, tales como etil bromuro y bu-  
til bromuro; tiocianatos, tales como tiocianato de sodio, tio-  
cianato de potasio, tiocianato de amonio, tiocianato de cal-  
15 cio, tiocianato de hierro, tiocianato de cromo y tiocianato -  
de níquel; isotiocianatos, tales como isotiocianato de sodio,  
isotiocianato de potasio, isotiocianato de amonio, isotiocia-  
nato de calcio, isotiocianato de hierro, isotiocianato de cro-  
mo y el isotiocianato de níquel; ácido fítico; sales de sodio,  
20 potasio y amonio de ácido fítico; y compuestos orgánicos re-  
ductores, tales como rongalita, glicerín-aldehído, ácido as-  
córbico e hidratos de carbono reductores (por ejemplo, gluco-  
sa, fructosa, manosa, maltosa y lactosa). Hidratos de carbono,  
tales como sucrosa, que no tienen ninguna propiedad reductora  
25 como tales, pero son capaces de dar la propiedad reductora a  
sus hidrolizados formados durante la polimerización, son igual-  
mente eficaces que los hidratos de carbono reductores. Los -  
compuestos orgánicos polares, que deben ser usados para veves  
tir las varias superficies, que entran en contacto con monóme-  
30 ro o monómeros en el reactor de polimerización en conjunción

1 con la adición de los arriba indicados aditivos a la mezcla -  
de polimerización, son compuestos orgánicos teniendo uno o va-  
rios átomos o grupos con electrónes impares, tales como oxíge-  
no, nitrógeno y átomos de azufre en sus moléculas. Son ilus-  
5 trativos de los compuestos orgánicos polares, compuestos orgá-  
nicos conteniendo nitrógeno, seleccionados entre aquellos con  
los grupos azo, nítro, nitroso o azometina o anillos de azina  
y compuestos de amina, tales como azometano, azonbenceno, ni-  
trobenceno, nitrosobenceno, monoaminomononitroazobenceno, pi-  
10 racina, piridina, tiacinas, oxacinas (por ejemplo, morfolina),  
anilina, benzalanilina, ácido etilenodiaminatetraacético -  $\alpha$ -  
naftilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, vita-  
mina B<sub>2</sub> (es decir, amida de ácido nicotínico) y clorófila; -  
compuestos orgánicos conteniendo azufre, seleccionados entre  
15 aquellos con grupos tio-carbonilo o mercapto o enlace de tioé-  
ter, tales como ácido tioglicólico, tiouréa, ácido tiocarbaní-  
lico, ácido tiocarbónico, ácido tiobenzóico, tioetres y mercap-  
tanos, compuestos orgánicos conteniendo oxígeno, selecciona-  
dos entre quinonas, tales como p-benzoquinona, cetonas, tales  
20 como acetofenona y benzofenona, aldehidos, tales como acetalde-  
hido y benzaldehido, alcoholes teniendo más de 5 átomos de -  
carbono, tales como cetil alcohol, octil alcohol y bencil al-  
cohol y ácidos carboxílicos teniendo más de 5 átomos de carbo-  
25 no, tales como ácido estearico y ácidos naftóicos; y compues-  
tos alifáticos o alicíclicos de polienu con dobles enlaces -  
conjugados, tales como vitamina A<sub>1</sub>, Vitamina A<sub>2</sub> y Carotinas -  
L, B, y  $\gamma$ .

Los tintes orgánicos, útiles también para el revesti

1 miento de las superficies, se citan, por ejemplo, como azul -  
de metileno, negro de nigrosina, base de nigrosina; negro de  
aceite, negro de alcohol; negro de anilina, fluoresceína, tin-  
tes monoazo y poliazo, tales como amaranto; tintes azo conte--  
5 niendo metal; tintes de naftol pertenecientes a los tintes -  
azóicos o azo inactivos; tintes azo dispersos; tintes de antra-  
quinona, tales como tintes de ácido de antraquinona, tintes de  
cuba de antraquinona, tintes de cuba de antrona, tintes de -  
alizarina, tales como alizarina y tintes de antraquinona dis-  
10 persos, tintes indigoides, tales como índigo brillantes B, ro-  
jo trene, violeta RH y negro B de imprenta trene; tintes de -  
sulfuro, tales como azul FBB de azufre y negro B de azufre; -  
tintes de ftalocianina, tales como ftalocianina de cobre y -  
tintes de ftalocianina libres de metal; tintes de difenilmeta-  
15 no y trifenilmetano; tintes nitro, tintes nitroso; tintes de  
tiazol; tintes de xanteno; tintes de acridina; tintes de azi-  
na; tintes de oxacina; tintes de tiacina, tintes de benzoqui-  
nona y naftoquinona; tintes de cianina y compuestos relaciona-  
dos con tintes orgánicos, tales como complejos o muestras de  
20 alquitranes y peces, así como ciertos tintes orgánicos solu-  
bles en agua.

Los tintes orgánicos solubles en agua, últimamente  
mencionados, incluyen (1) sales de metal de álcali de ácido -  
25 sulfónico, tales como amarillo G brillante directo (tinte di-  
recto), amarillo 2 G ligero ácido (tinte ácido), amarillo 4 -  
G Levafoix (tinte reactivo), naranja G brillante Procion (tin-  
te reactivo), escarlata GS rápido directo (tinte directo), -  
burdeos NS directo (tinte directo) escarlata 3 R brillante -

30

1 (tinte ácido), rojo B ácido de alizarina (tinte mordente áci-  
do), azul turco directo GL (tinte directo), azul 3 G Cibacron  
(tinte reactivo), Blankophor B (tinte ácido), nigrosina (tin-  
te ácido) y gris G Sirius (tinte directo); sales de metal de  
5 álcali de ácidos carboxílicos, tales como crisamina G (tinte  
directo) amarillo GC rápido directo (tinte directo), amarillo  
cromo G (tinte mordente ácido), amarillo cromo ME (tinte mor-  
dente ácido) y eosina G (tinte ácido); sales cuaternarias de  
10 amonio, tales como flavina básica 8 G (tinte básico), amari-  
llo 3 G astrazón (tinte básico), rodamina 6 GCP (tinte bási-  
co), safranina T (tinte básico), rodamina B (tinte básico) y  
daltofor AN (tinte básico); e hidroccloruros tales como aurami-  
na concentrada (tinte básico) crisoyodo (tinte básico) y cas-  
taño BG Bismarck (tinte básico).

15 Entre los tintes orgánicos arriba enuñerados, y com-  
puestos relacionados, los más preferidos son: negro de nigro-  
sina, base de nigrosina, negro de alcohol y negro de aceite.

20 Al poner en práctica el método del presente inven-  
to, el aditivo o los aditivos, se añaden como tales a la mez-  
cla de polimerización o, si fuera necesario, como una solu-  
ción o dispersión en un disolvente o una mezcla de disolven-  
tes. Los disolventes adecuados al propósito no están específi-  
camente limitados, pero pueden ser agua, alcoholes, ésteres,  
25 cetonas, hidrocarburos o hidrocarburos clorados.

30 La cantidad del aditivo o de los aditivos que deben  
ser añadidos a la mezcla de polimerización, podría ser por -  
lo menos de tres partes por millón de peso, basadas en el pe-  
so del monómero o de los monómeros. Cualquier cantidad por -  
encimade 5.000 partes por millón de peso, da por resultado -

1 varios efectos indeseables al procedimiento de polimerización  
así como a la calidad de los productos polímeros. Por lo tan-  
to, se prefiere que la cantidad del aditivo o de los aditivos  
esté en el alcance desde 3 a 5.000 partes por millón o prefe-  
5 rentemente desde 10 a 1.000 partes por millón de peso, basado  
en monómero o monómeros. Los aditivos pueden ser añadidos a -  
la mezcla de polimerización preferentemente antes del comien-  
zo de la marcha de polimerización. Sin embargo, es opcional -  
utilizarlos durante el curso de la polimerización. Después, -  
10 al aplicar los compuestos polares orgánicos o tintes orgánicos  
para revestir las paredes y otras superficies que se pongan -  
en contacto con el monómero o los monómeros dentro del reac--  
tor de polimerización, los compuestos revestidores por antici-  
pado se disuelven o dispersan en un disolvente o una mezcla de  
15 disolvente. Las superficies revestidas se secan por medio de  
aire o por aire caliente a alrededor de 60-70°C. Cuando se ha-  
cen dos o más revestimientos por el mismo o diferente compues-  
tos revestidores sobre las superficies, se realiza tal deseca-  
ción con aire caliente después de la provisión de cada etapa.

20 Los disolventes adecuados para disolver o dispersar  
los compuestos orgánicos o tintes para revestir las superfi--  
cies, pueden citarse como ejemplos por éteres, tales como te-  
trahidrofurano y diisopropiléter; alcoholes tales como meta--  
25 nol, etanol y propanol; ésteres, tales como metil acetato y -  
etil acetato; cetonas, tales como acetona y metil etil ceto--  
na; hidrocarburos, tales como benceno, tolueno, xileno y hexa-  
no; hidrocarburos clorados, tales como cloruro de metileno, te-  
tracloruro de carbono y tricloroetileno y disolventes apróti-  
30 cos, tales como dimetilformamida, dimetilacetamida y dimetil-

1 sulfóxido.

La cantidad de los compuestos revestidores, aplicados sobre las superficies, es por lo menos de 0,0001 g. ó preferentemente 0,005 y 1,0 g. por cuadrado de área revestida, -  
5 de modo que pueda obtenerse un pleno efecto para fomentar ulteriormente la prevención de la deposición de incrustación de polímero.

La adición de los aditivos a la mezcla de polimerización, sin el procedimiento adicional, de revestir las superficies, es suficientemente eficaz para la prevención de la deposición de incrustación de polímero en la mayoría de los casos y tiene la ventaja de los hechos de que aquí no hay posibilidad de polución, puesto que el revestimiento de superficie, en que se emplean disolventes orgánicos, se omite, y también que  
10 la eficacia de la producción de resina de cloruro de polivinilo se mejora mucho y se omite el procedimiento revestidor que hace perder tiempo.

El efecto arriba indicado de impedir la deposición de incrustación del polímero, puede incrementarse ulteriormente empleando adicionalmente la técnica de revestir las varias superficies. En este caso, la cantidad de un aditivo o de los aditivos, que deben añadirse a la mezcla de polimerización, -  
20 puede reducirse significativamente y, una vez que las paredes internas y otras superficies del reactor de polimerización hayan sido revestidas con los compuestos revestidores, puede realizarse un número inesperadamente grande de lotes de polimerización continuamente sin deposición de incrustación de polímero, debido al sinergismo de los aditivos y de los revestimien-  
25 tos.  
30

1 El método del presente invento es eficaz en la poli-  
merización de cloruro de vinilo sin tener en cuenta los tipos  
de polimerización, es decir, polimerización de suspensión, po-  
5 limerización de emulsión, polimerización de solución o polime-  
rización a granel. El método del presente invento no es res-  
trictivo del aditivo auxiliar que deba incluirse en la mezcla  
de polimerización; pueden ser iniciadores de polimerización,  
agentes suspensores, emulgantes y algunas veces agentes de -  
transferencia de cadena. El método del invento tampoco es res-  
10 trictivo de la temperatura de polimerización y del grado de -  
agitación. El método del invento muestra excelentes efectos -  
para la prevención de la deposición de incrustación de políme-  
ro, no solo en la homopolimerización de cloruro de vinilo, si-  
no también en la copolimerización de cloruro de vinilo con -  
15 uno o varios monómeros insaturados etilénicamente, copolimeri-  
zables con cloruro de vinilo, tales como vinil ésteres, vinil  
éteres, acrilonitrilo, ácidos acrílico y metacrílico y sus és-  
teres, ácidos maléico y fumárico y sus ésteres o anhídrido de  
20 ácido maléico, monómeros aromáticos de vinilo, haluros de vi-  
nilo, otros que el cloruro de vinilo, haluros de vinilideno y  
olefina. A continuación se citarán ejemplos para ilustrar el  
método del presente invento. En los ejemplos, las partes por  
millón se basan en el peso del monómero o los monómeros. La -  
25 estabilidad al calor del producto y el número de ojos de pes-  
cado, mencionados en las descripciones de algunos ejemplos o  
en las tablas, se determinaron como sigue:

Determinación de la estabilidad al calor del produc-  
to.

30 Una mezcla de 100 partes de peso de una resina de -

1 cloruro de polivinilo, 1 parte de peso de dibutil-estaño malea-  
to y una parte de peso de ácido esteárico, se mezcló en un -  
mezclador de rodillos a 170°C durante 10 minutos para formar  
una lámina de 0,7 mm. de grosor. La lámina fue calentada en -  
5 un horno de Geer a 180°C y el tiempo hasta que ocurrió el en-  
negrecimiento a la lámina fue registrado en minutos para deno-  
tar la estabilidad al calor de la resina del cloruro de poli-  
vinilo.

Determinación de ojos de pescado.

10 Una mezcla de 100 partes de peso de una resina de -  
cloruro de polivinilo, 5 partes de peso de dioctil ftalato, -  
una parte de peso de dibutil estaño dilaurato, 1 parte de pe-  
so de cetil alcohol, 0,25 partes de peso de dióxido de tita-  
nio y 0,05 partes de peso de negro de carbón se mezcló en un  
15 mezclador de rodillos a 150°C durante 7 minutos, para formar  
finalmente una lámina de 0,2 mm. de grosor. El número de ojos  
de pescado, que ocurrieron en la lámina, fue contado a tra-  
vés de luz transmisora sobre una área de 100 cm<sup>2</sup> de la lámina.

EJEMPLO 1

20 En un reactor de polimerización de acero inoxidable,  
de 1.000 litros, equipado con una placa de mamparo y un agita-  
dor teniendo aspas del tipo de paletas de 600 mm. de diámetro,  
se cargaron 200 kg. de cloruro de vinilo, 500 kg., de agua de  
25 sionizada, 200 g. de polivinil alcohol parcialmente saponifi-  
cado, 60 g. de azobisdimetilvaleronitrilo y cada uno de los -  
varios aditivos, según se indica en la tabla I en una canti-  
dad según se indica en la misma tabla. Entonces se efectuó la  
polimerización a 57°C durante 9 horas. La cantidad de incrus-

1 tación de polímero depositada, la distribución del tamaño de  
partícula, del producto resultante, y el número de ojos de -  
pescado, que ocurrieron en el producto, fueron determinados  
por los resultados expuestos en la tabla. La estabilidad al  
5 calor de la resina producto fue de 120 minutos en todos los  
experimentos desde el número 1 al número 34.

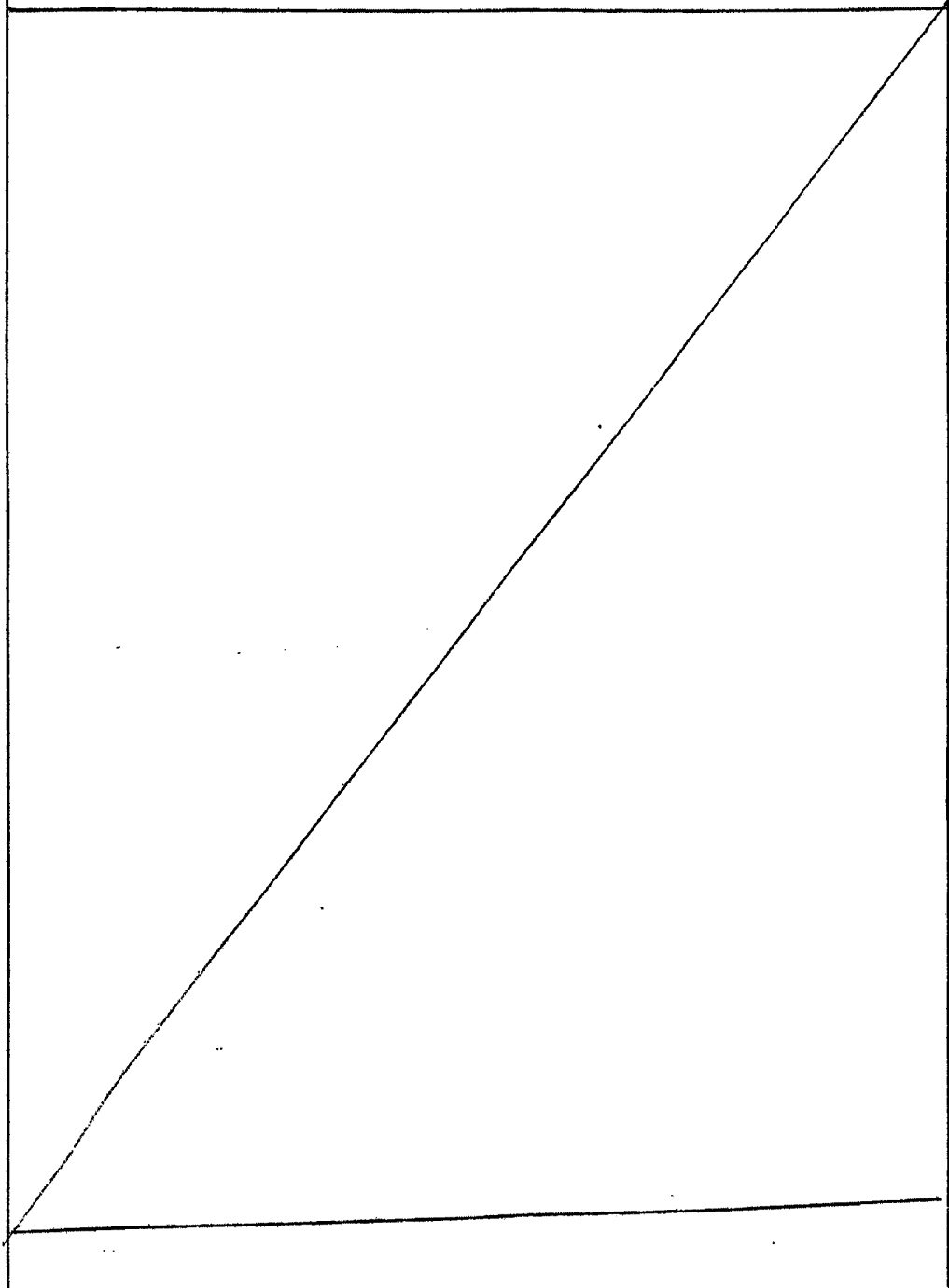
10

15

20

25

30



1

- T A B L A - I -

Ejem plo nº	Aditivo	Cantidad p.p.m.	Incrus tación g/m <sup>2</sup>	Distribución de tamaño de partí cula			Ojos de pescado		
1	Ninguno	--	1100	100	78.6	2.8	66		
5	2	Yoduro sódico	100	10	99.0	77.0	2.5	18	
	3	Yoduro sódico	1000	0	91.2	66.9	2.5	6	
	4	Yoduro sódico	2000	0	88.3	61.7	2.0	7	
	5	Yoduro cálcico	100	5	100	67.1	1.8	10	
	6	Yoduro cálcico	500	0	100	65.5	2.0	5	
10	7	Yoduro cálcico	1000	0	100	69.2	2.2	8	
	8	Yoduro cálcico	2000	0	100	71.8	2.2	3	
	9	Yodo	50	5	100	72.2	2.5	13	
	10	Yodo	100	0	100	66.5	2.1	3	
	11	Yodo	150	0	100	61.8	2.3	8	
	12	Bromo	50	29	100	71.8	2.5	21	
	13	Bromo	100	8	100	72.0	2.6	11	
	14	Bromo	150	0	100	77.2	2.9	5	
	15	15	Bromo potásico	100	55	100	76.6	1.8	32
		16	Bromo potásico	1000	31	100	61.8	1.2	30
17		Bromo potásico	2000	13	100	62.7	2.6	16	
18		Acido fítico	100	30	100	61.1	2.5	19	
19		Acido fítico	1000	0	100	70.8	2.1	7	
20	20	Acido fítico	2000	0	100	68.2	2.1	8	
	21	Sal tetrasódi- ca de ácido fí tico	1000	51	100	69.1	2.0	34	
	22	Tiocianato de potasio	100	8	100	69.2	1.5	21	
	23	Tiocianato de potasio	1000	0	98.3	59.8	1.2	9	
	24	Tiocianato de potasio	2000	0	81.8	42.3	0.8	3	
25	25	Glucosa	100	49	100	71.1	2.7	15	

(x) (xx) (xxx)

x pasando a través de una criba de 70 mallas.

xx Pasando a través de una criba de 100 mallas.

xxx pasando a través de una criba de 200 mallas.

30

1 continuación tabla I

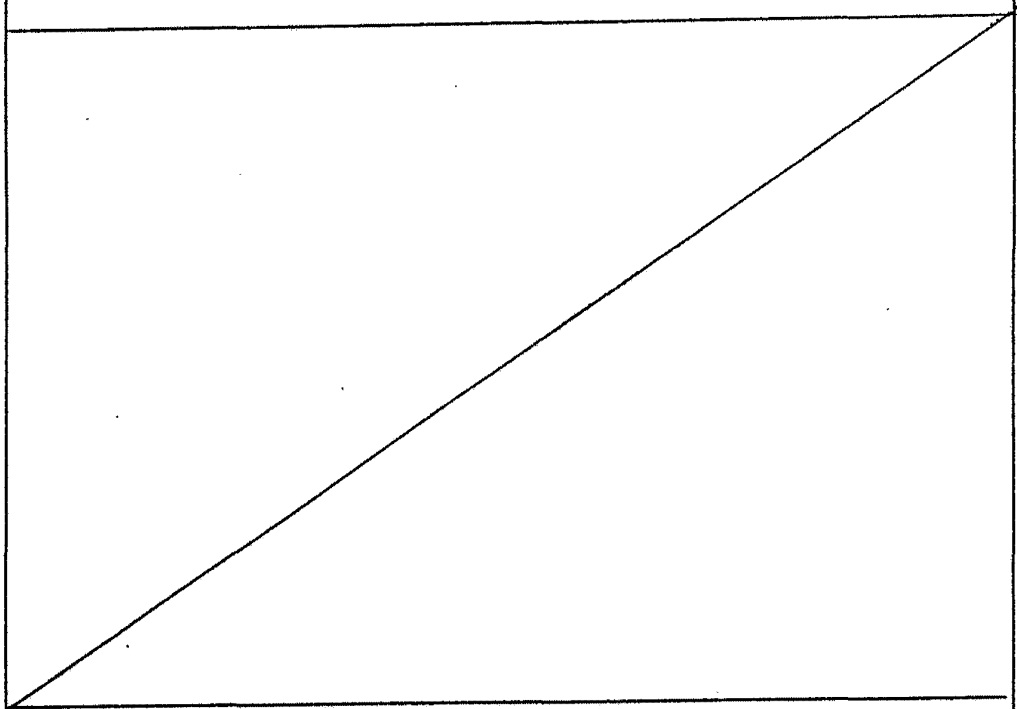
Ejem. plo nº	Aditivo	Cantidad p.p.m.	Incrus- tación g/m <sup>2</sup>	Distribución de tamaño de partí- cula			Ojos de pescado
26	Glucosa	1000	0	100	72.2	2.5	6
27	Glucosa	2000	0	100	62.8	2.4	2
5 28	Maltosa	1000	0	100	63.3	2.4	2
29	Rongalita	50	25	100	71.2	2.1	25
30	Rongalita	100	0	100	70.6	2.2	12
31	Rongalita	150	0	100	68.8	2.1	7
32	Yoduro sódico	100					
	Acido fítico	100	12	100	68.1	3.0	17
10 33	Yoduro sódico	250					
	Acido fítico	250	0	100	71.8	2.2	4
34	Yoduro sódico	500					
	Acido fítico	500	0	100	69.2	2.5	6
				(x)	(xx)	(xxx)	

15 x Pasando a través de una criba de 70 mallas  
 xx pasando a través de una criba de 100 mallas  
 xxx pasando a través de una criba de 200 mallas.

20

25

30



1

EJEMPLOS 2

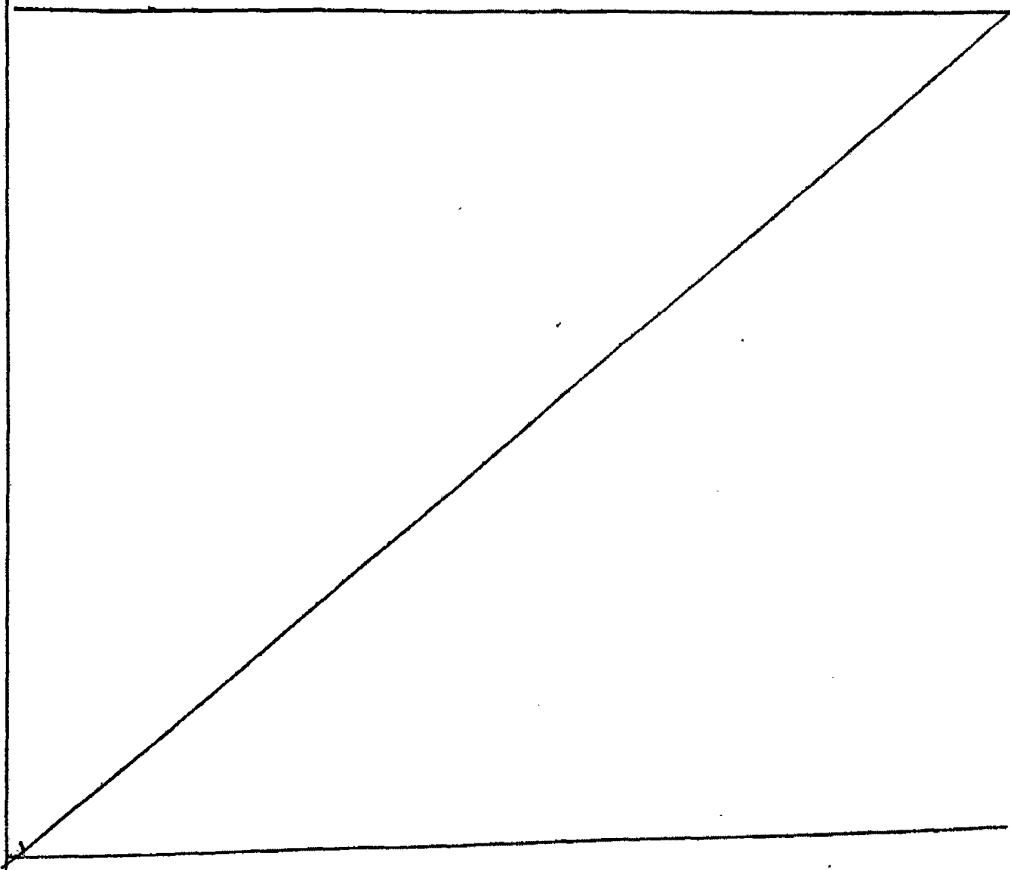
En un reactor de polimerización forrado de vidrio, de 500 litros, fueron cargados, 8,5 Kg. de cloruro de vinilo, 1,5 kg. de acetato de vinilo, 20 kg. de agua desionizada, 10 g. de polivinil alcohol, parcialmente saponificado, 3 g. de diisopropilperoxidicarbonato, 200 g. de tricloroetileno y cada uno de los aditivos que se indican en la tabla II, en una cantidad también mostrada en la tabla. Entonces, después de un mezclado preliminar de 15 minutos, se efectuó la polimerización a 58°C durante 12 horas. La cantidad de incrustación de polímero depositada en cada experimento, se indica en la tabla. Las resinas de producto fueron encontradas satisfactorias respecto al tamaño de partícula y su distribución, estabilidad al calor y ocurrencia de ojos de pezado.

15

20

25

30



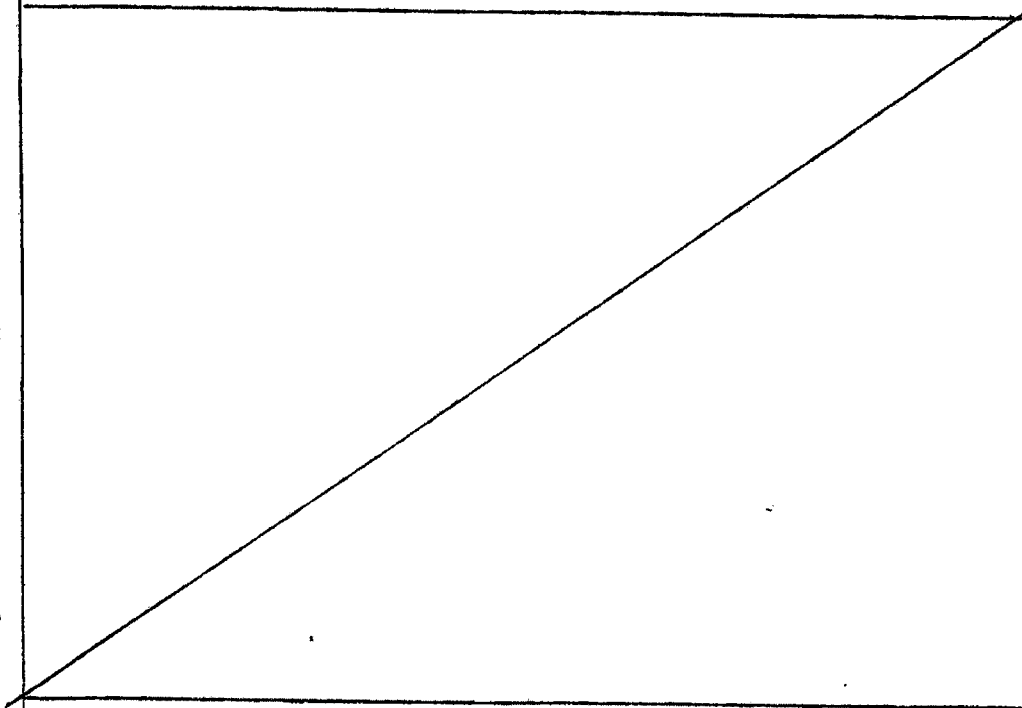


1 cargaron 200 kg. de monómero de cloruro de vinilo, 500 kg. -  
de agua desionizada, 200 g, de polivinil alcohol parcialmente  
saponificado y 60 g. de azobisdimetilacetonitrilo con o sin  
5 adición de yoduro de calcio o glucosa, según se especifica -  
en la Tabla III. La polimerización se efectuó a 57°C durante  
16 horas con agitación a una velocidad de 100 revoluciones -  
por minuto, durante un lote, seguido de otro o más lotes. Des  
pués del primer lote y de cada uno de los subsiguientes se -  
examinaron las paredes interiores en su superficie para un as  
10 pecto opaco a simple vista o para descubrir deposición de polí  
mero de incrustación en una cantidad superior a 1 g. Se inter  
pretó que el aspecto opaco podía ser una premonición de incrus  
tación de polímero, indeseada durante el lote inmediatamente  
15 subsiguiente. Por lo tanto, el número de lotes, que podían -  
ser elaborados después del primer lote sin la indeseada depo  
sición de incrustación, se determinó en cada experimento. Los  
resultados también se indican en la Tabla III.

20

25

30



1 - T A B L A - III -

Ejem. nº	Compuesto revestidor	Disolvente	Aditivo	Cantidad p.p.m.	Nº de lotes	
53	Vitamina B <sub>2</sub>	Dimetilformamida	xx	50	3	
5	54	β-Carotina	Metanol	xx	50	2
55	Azul metileno	id	xx	50	2	
56	Clorófila	id	xx	50	1	
57	Alizarina	id.	xx	50	3	
58	Nigrosina - base	Metanol/ tolueno x	xx	50	23	
10	59	Vitamina B <sub>2</sub>	Dimetilformamida	xx	25	2
60	Idem.	idem.	xx	5	1	
61	Idem	idem.	Ninguno	--	0	
62	β-Carotina	Metanol	Ninguno	--	0	
63	Azul metileno	idem.	Ninguno	--	0	
15	64	Clorófila	idem.	Ninguno	--	0
65	Alizarina			--	0	
66	Nigrosina - base	Metanol/ tolueno x	Ninguno	--	8	
67	Ninguno	Ninguno	xx	50	0	
68	Ninguno	Ninguno	xxx	150	0	
69	β-Carotina	Metanol	xxx	150	2	
20	70	Vitamina B <sub>2</sub>	Dimetilformamida	xxx	150	3
71	Fluoresceína	Metanol	xxx	150	2	
72	Amaranto	Metanol/ tolueno x	xxx	150	3	
73	Nigrosina - base	idem.	xxx	150	28	

x Disolvente mixto 1: 1 por volumen

xx yoduro de calcio

xxx Glucosa

EJEMPLO 4

Se efectuó polimerización a granel en un aparato de polimerización incluyendo un primer reactor de acero inoxidable de 2 litros del tipo vertical y un segundo reactor de acero inoxidable de 4 litros de tipo horizontal. En el primer reactor se cargaron 800 g. de monómero de cloruro de vinilo y 0,4 g. de azobisdimetilvaleronitrilo junto con o sin yoduro cálcico o yodo, según se indica en la tabla IV. Se realizó polimerización preliminar a 60°C durante 2 horas con agitación a una velocidad de 900 revoluciones por minuto. Después de la polimerización preliminar, en el primer reactor, la mezcla de polimerización fue transferida dentro del segundo reactor, en el que se habían cargado anticipadamente 800 g. de monómero de cloruro de vinilo y 0,4 g. de azobisdimetilvaleronitrilo. La polimerización en el segundo reactor fue continuada a 57°C durante 10 horas con agitación a una velocidad de 100 revoluciones por minuto. Las cantidades de la incrustación de polímero depositada, con la primera y segunda polimerización, fueron como se ilustra en la tabla siguiente.

- T A B L A - I V -

EJEMPLO NO	Aditivo	Cantidad g.	Incrustación	
			Primero	Segundo
74	Ninguno	--	1,300	1,800
75	Yoduro cálcico	0.8	3	6
76	Yodo	0.08	1	1

REIVINDICACIONES

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

1.- Procedimiento para reducir la deposición de incrustación de polímero sobre las paredes del reactor de polimerización en la polimerización de suspensión, emulsión o a granel de cloruro de vinilo o de una mezcla de monómero de cloruro de vinilo, como componente principal, caracterizado porque la polimerización se pone en práctica en la presencia de por lo menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en yodo, compuestos de yodo, bromo, compuestos de bromo, tiocianatos, isotiocianatos, ácido fítico, sales de ácido fítico y compuestos orgánicos reductores en la mezcla de polimerización, contenida en el reactor de polimerización, y porque la cantidad de dicho compuesto está presente en el alcance de 3 a 5 mil partes por millón de peso, basado en el peso de dicho cloruro de vinilo, o mezcla de monómero en dicha mezcla de polimerización.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos compuestos de yodo se seleccionan del grupo consistente en sales inorgánicas de yodo, compuestos orgánicos de yodo y compuestos de yodo con una valencia positiva.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dichas sales inorgánicas de yodo se seleccionan del grupo consistente en yoduro sódico, yoduro potásico, yoduro amónico, yoduro cálcico, yoduro magnésico, yoduro de zinc yoduro de hierro y yoduro de níquel.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dichos compuestos orgánicos de yodo son etil yoduro

1 y butil yoduro.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dichos compuestos de yodo, con una valencia, positiva, se seleccionan del grupo consistente en tiocianato de yodo, perclorato de yodo, cianuro de yodo, acetato de yodo, nitrato de yodo y sulfato de yodo.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos compuestos de bromo se seleccionan del grupo consistente en sales inorgánicas de bromo y compuestos orgánicos de bromo.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dichas sales inorgánicas de bromo se seleccionan del grupo consistente en bromuro sódico, bromuro potásico, bromuro amónico, bromuro cálcico, bromuro magnésico, bromuro de zinc, bromuro de hierro y bromuro de níquel.

20 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dichos compuestos orgánicos de bromo son etil bromuro y butil bromuro.

25 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos tiocianatos se seleccionan del grupo consistente en tiocianato de sodio, tiocianato de potasio, tiocianato de amonio, tiocianato de calcio, tiocianato de hierro, tiocianato de cromo y tiocianato de níquel.

30 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos isotiocianatos se seleccionan del grupo consistente en isotiocianato de sodio, isotiocianato de potasio, isotiocianato de amonio, isotiocianato de calcio, isotiocianato de hierro, isotiocianato de cromo e isotiocianato de níquel.

1	11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos compuestos orgánicos reductores se seleccionan del grupo consistente en ronalita e hidratos de carbono reductores.
5	12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dichos hidratos de carbono reductores se seleccionan del grupo consistente en glucosa, fructosa, manosa, maltosa lactosa y sucrosa.
10	13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las superficies de dicho reactor de polimerización, que entran en contacto con el monómero, se revisten por lo menos con un compuesto orgánico polar o tinte orgánico.
15	14.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el revestimiento se efectua en una cantidad alcanzando desde 0,005 a 1,0 g. por m <sup>2</sup> de superficie revestidora.
20	15.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque dicho compuesto orgánico polar se selecciona del grupo consistente en vitamina B <sub>2</sub> , β-carotina y clorofila.
25	16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque dicho tinte orgánico es alizarina, base de nigrosina, azul de metileno, fluoresceína y amaranto.
30	17.- Procedimiento para reducir la deposición de incrustación de polímero sobre las paredes del reactor de polimerización.

1

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta la memoria de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 12 de Julio de 1.976

5

CARLOS ROEB  
P. P.

Fdo.: Pedro Mahameros

10

15

20

25

30