

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A1
	⑫ 449800	
	⑬ FECHA DE PRESENTACION	
	⑭ 13 JUL 1976	

PATENTE DE INVENCION

⑯ PRIORIDADES:	⑰ FECHA	⑱ PAIS
⑳ NUMERO		
50-89827	23-7-75	Japón

⑲ FECHA DE PUBLICIDAD	⑳ CLASIFICACION INTERNACIONAL	㉑ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

㉒ TITULO DE LA INVENCION

Procedimiento para la polimerización de cloruro de vinilo.

㉓ SOLICITANTE (S)

SHIN-ETSU CHEMICAL Co., Ltd. (Sociedad japonesa).

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

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

㉔ INVENTOR (ES)

Shunichi KOYANAGI, Toshihide SHIMIZU y Kenji FUSHIMU. (Japoneses).

㉕ TITULAR (ES)

SHIN-ETSU CHEMICAL Co., Ltd.

㉖ REPRESENTANTE

D. Carlos ROEB UNGEHEUER.

1

RESUMEN DE LA MEMORIA DESCRIPTIVA

Monómero de cloruro de vinilo o una mezcla de monómero com-
puesta principalmente de cloruro de vinilo, se polimeriza en un
5 reactor de polimerización, cuyas paredes interiores y agitador y
otras superficies, que se ponen en contacto con el monómero, o los
monómeros, se revisten con una mezcla de por lo menos un compuesto
donante de electrones y por lo menos un compuesto aceptante de
electrones. Por este método se reduce grandemente la deposición de
10 incrustación de polímero sobre aquellas superficies y puede pro-
ducirse un polímero de alta calidad.

FONDO DEL INVENTO

Este invento se relaciona con una mejora para la polimeriza-
ción de cloruro de vinilo o una mezcla de monómero o monómeros
15 compuesta principalmente de cloruro de vinilo en presencia de un
iniciador de polimerización en un reactor de polimerización, por
la que la deposición de incrustación de polímero sobre las paredes
interiores del reactor de polimerización y las superficies de un
agitador y otras partes en contacto con el monómero o los monóme-
ros puede evitarse eficazmente.

20 Métodos conocidos para la producción de polímero de cloruro
de vinilo incluyen polimerización de suspensión, polimerización de
emulsión, polimerización de solución, polimerización de fase de
gas y polimerización a granel. Estos métodos convencionales de po-
limerización tienen el defecto de que incrustación de polímero se
25 deposita sobre las superficies de las paredes del reactor de poli-
merización y otras partes incluyendo aspas agitadoras en contacto
con el monómero, dando por resultado la reducción de la producción
del producto polímero y de la eficacia refrigerante del reactor
de polimerización. Además, la incrustación, que se deposita sobre
las superficies, tiende a desprenderse y a entrar en el producto

30

1

polimero, dando por resultado el descenso de la calidad del producto. Además, toda la incrustación que se deposita sobre las superficies, tiene que ser desprendida después de cada fase de polimerización con mucho trabajo y tiempo, dando por resultado la

5 reducción de la productividad. Además, las operaciones de desprendimiento de incrustación comprenden un problema sanitario, debido al hecho de que el cloruro de vinilo monómero tiene una propiedad carcinógena.

10

Con el fin de impedir tal indeseada deposición de incrustación de polimero, sobre las paredes interiores y otras superficies dentro del reactor de polimerización, se ha propuesto revestir aquellas superficies con un compuesto de amina, un compuesto de quinona, un compuesto de aldehído y otro compuesto orgánico

15

polar (véase la patente de EE.UU. 3.669.946 o la patente española 383.373). Sin embargo, este procedimiento es útil para la polimerización de suspensión; no lo es tanto para los otros tipos de polimerización. Sin embargo, el procedimiento aplicado, en la polimerización de suspensión, es eficaz solamente para la homopolimerización de cloruro de vinilo, cuando el producto preventivo de incrustación de polimero puede mantenerse a través de un número

20 considerablemente grande de fases de polimerización repetida. Además, hablando en general, el procedimiento de la técnica anterior tiene inconvenientes:

25

1) Cuando se intenta una copolimerización de cloruro de vinilo con uno o varios monómeros copolimerizables.

2) Cuando se añade un emulgante a la mezcla de polimerización como ayuda dispersante.

3) Cuando se usa como iniciador de polimerización un peróxido de acilo, tal como peróxido de benzoilo o peróxido de lauroilo y

4) Cuando la polimerización se efectúa en presencia de ciertos

30

1 aditivos de elaboración, tales como lubricantes y estabilizadores por ejemplo, ácido láurico, ácido esteárico, sulfonato de laurilo, sulfonato de estearilo y sus sales.

SUMARIO DEL INVENTO

5 Por lo tanto es un objeto primario del presente invento, procurar un método para la polimerización de cloruro de vinilo o una mezcla de monómero o monómeros compuestos principalmente de cloruro de vinilo, en presencia de un iniciador de polimerización en un reactor de polimerización, de acuerdo con el cual la deposición de incrustación de polímero sobre las paredes interiores del reactor de polimerización y otras superficies en contacto con el monómero o los monómeros, puede impedirse sustancialmente, sin tener en cuenta los tipos de polimerización.

15 Otro objeto del presente invento es procurar un método para la polimerización de cloruro de vinilo o una mezcla de monómero o monómeros, compuesta principalmente de cloruro de vinilo, de acuerdo con el cual puede producirse fácilmente polímero de cloruro de vinilo de alta calidad.

20 Todavía otro objeto del presente invento es procurar un método para la preparación de resina de cloruro de polivinilo o una resina copolimera, compuesta principalmente de cloruro de vinilo, de acuerdo con el cual puede mejorarse la eficacia de producción del procedimiento de polimerización.

25 De acuerdo con el método del presente invento, los objetos arriba indicados pueden alcanzarse por revestimiento de las paredes interiores del reactor de polimerización y otras superficies, que entran en contacto con el monómero o los monómeros con una material revestidor conteniendo por lo menos un compuesto donante de electrones y por lo menos un compuesto aceptante de electrones y polimerizando la mezcla de polimerización en el reactor de po-

30

1 limerización así revestido.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS EJECUCIONES PREFERIDAS

5 De acuerdo con el método del presente invento, la deposición de incrustación de polímero sobre las paredes interiores del reactor de polimerización, espas agitadoras y otras partes en contacto con monómero o monómeros, puede eliminarse sustancialmente. Además ventajosamente este método es eficaz en cualquier tipo de polimerización, es decir, polimerización de suspensión, polimerización de emulsión, polimerización de solución o polimerización a granel y también en la copolimerización de una mezcla de monómeros, compuesta principalmente de cloruro de vinilo, así como también en la homopolimerización de cloruro de vinilo.

10 La prevención de la deposición de incrustación del polímero de acuerdo con el método del presente invento, se supone que sigue el mecanismo, en que una mezcla de un compuesto electron-donante y un compuesto electrón-aceptante, forma un complejo de transferencia de carga, que es eficaz al propósito, diferente de los compuestos revestidores empleados acostumbradamente, tales como aminas, quinonas y aldehidos. Más específicamente, la superficie, sobre la que ha sido aplicado el complejo así formado de transferencia de carga, está hecho para tener el estado tal que la misma superficie no absorba las moléculas formadoras de incrustación, presentes en la mezcla de polimerización.

15 Los compuestos electron-donantes, útiles en el método del presente invento incluyen compuestos M-electrón-donantes, compuestos π -electrón-donantes, y compuestos n-electrón-donantes. Más específicamente, puede mencionarse, por ejemplo, compuestos aromáticos, tales como benceno, naftaleno, entraceno, fenantraceno, fluoraceno, pireno, azuleno, fluoreno, difenilmetano, trifenilmetano naftaceno y criseno; compuestos olefinicamente insaturados, tales

25
30

1 como dienos y polienos; compuestos orgánicos conteniendo nitró-
geno, distintos a los compuestos nitro, tales como aminonaftale-
no, difenilamina, fenacina, carbazol, acrilina, o-fenantrolina, ami-
5 nas alifáticas superiores, ñendicina, azobenceno, hidrozobenceno,
anilina, o-tolulidina, pirdina, morfolina, nicotina, 8-hidroxiqui-
nolina, indol, scatol, pirimidina, piperacina, etilamina, dietala-
mina, trietalamina, etileno diamina, guanidina, trimetileno diamina,
derivados de hidracina, hexametileno diamina, etanolamina, dietanola-
mina y trietanolamina, compuestos orgánicos conteniendo azufre,
10 tales como fenociatina, dibenzofenotiacina, mercaptbenzotiazol,
tioésteres, mercaptano, difeniltiouras, tiourca, polisulfuro, tiocreo-
sol y tiofenol; compuestos orgánicos conteniendo oxígeno, tales
como L-naftol, fenol, 4-clorofenol, resorcinol, piragolol, pircate-
chol, glucosa, maltosa, éteres de celulosa, fenoxacina, óxido de dife-
15 nileno y otros éteres aromáticos; halógenos, tales como yodo y
bromo; tintes básicos de quinoneimina, conteniendo un anillo de
azina, oxozina o diazina, tales como azul de metileno, safranina,
base de nigrosina, negro de alcohol, indulina, azul nilo y negro
de anilina, tintes azo básicos conteniendo estructura monocazo, bi-
20 zazo o poliazol, tales como castaña R Bismarck y amarillo AB; tin-
tes de difenilmetano, tales como auramina JD; tintes de trifenilme-
tano, tales como verde magenta y verde malaquita; tintes solubles
en aceite azo conteniendo amino, tales como negro andán B, escar-
lata de aceite SN y amarillo de aceite; tintes básicos de xanteno,
tales como rodamina B y otros tintes de diazol básicos o conte-
25 niendo grupos electrón-donantes, tintes básicos de stilbeno,
tintes de ftalocianina y tintes de cianina; y pigmentos tales
como azul de alcohol.

Los compuestos electrón-aceptantes útiles en el presente
invento incluyen compuestos M-electrón-aceptantes y compuestos

30

1 6-electrón- aceptantes. Más específicamente, puede mencionarse, por
ejemplo, compuestos de quinona, tales como benzoquinona, naftoqui-
5 nona, antraquinona, fienoquinona, cloroanilo, fluoranilo, ácidos sul-
fónicos y sus sales de sodio, potasio y amonio, tales como ácido
L-naftalenosulfónico, ácido antraquinona-sulfónico, dodecibenceno
sulfonato de sodio, ácido metanílico, ácido ciclohexilsulfónico y
ácido p-fenilenosulfónico; hidrocarburos halogenados; ácidos carbo-
10 xilicos, tales como ácido 3-hidroxi-2-naftóico, ácido naftaleno-
carboxílico, ácido difenilcarboxílico, ácido cítrico, ácido tteglíco-
lico, ácido benzóico, ácido maléico, y ácido ascórbico, sus anhi-
dridos y sus sales de sodio, potasio y amonio, compuestos nitro ta-
les como L-nitronaftaleno, nitrobenceno y trinitrobenceno; compues-
tos ciano, tales como L-cianonaftaleno y tetracianoetileno; ácidos
fosfóricos, tales como ácido tripolifosfórico y ácido fitico y sus
15 sales de sodio, potasio y amonio; tintes azo, tales como naranja
L-naftol, amaranta, castaño ácido RX, cianina ácida GR, amarillo claro
ácido negro Milling VLG; tintes azomordentes ácidos tales como negro
de cromo PB; tintes azo directores, tales como castaño directo M, ro-
jo congo y azul directo; tintes de antraquinona, tales como tintes
mordentes de antraquinona (por ejemplo, Alizarina), tintes ácidos de
20 antraquinona (por ejemplo, Violeta de antraquinona JD), tintes de
cuba de antraquinona (por ejemplo, indantreno; tintes de cuba de naf-
taquinona y benzoquinona; tales como indantreno ID-6-GD; tintes indi-
gosol y antrasol; tintes indigos, tales como indigo brillante B;
tintes nitro, tal como amarillo naftol S; tintes nitroso; tintes de
sulfuro; tintes ácidos de trifenilmetano, tales como verde J ácido
25 Milling y violeta ácido 4BN; tintes ácidos de quinoneimina, contenen-
do un anillo de azina, oxazina o tiazina, tal como nigrosina y
azul brillante de alizarina JK; tintes solubles en aceite azoanino
libres, tales como castaño solar RKX, rojo de aceite RR, rojo de

1 aceite SA, escarlata de aceite 308 y negro rápido Waru 3.804;tin-
tes ácidos de xanteno,tales como base de rodamina B;tintes reactivos
tales como naranja brillante GS, azul brillante RS, tintes de qui-
nolina,tintes de parazolona, tales como amarillo rápido de xileno
5 2G;tintes ácidos de stilbeno,tales como crisofenina y tintes de
tiazol,tales como rosa de diresina BD.

De acuerdo con el método del presente invento por lo menos
un compuesto electrón-donante y por lo menos un compuesto electrón-
aceptante, se mezclan convenientemente disolviendo o dispersándoles
juntos en un medio adecuado.Incluso es posible disolverles o dis-
persarles separadamente, de modo que las dos disoluciones o disper-
siones resultantes se mezclan.Tales operaciones de solvente o dis-
persantes se realizan usualmente a temperatura ambiente o algunas
10 veces por debajo de 0°C o por encima de 50°C,opcionalmente bajo
irradiación con luz.La luz usada en general es luz visible o luz
ultravioleta de una lámpara fluorescente o de mercurio.

15 Ilustrativos de los medios en que se disuelven o dispersan
los compuestos electrón-donantes y electrón-aceptantes, son agua;
éteres, tales como tetrahidrofurano y diisopropiléter;alcoholes
tales como metanol,etanol y propanol;ésteres, tales como acetato
de metilo y acetato de etilo;cetonas, tales como acetona y meti-
20 letilcetona;hidrocarburos,tales como benceno,tolueno,xileno y he-
xaceno;hidrocarburos clorados, tales como cloruro de metileno,te-
tracloruro de carbono y tricloroetileno y disolventes apróticos,
tales como dimetilformamida,dimetilacetamida,dimetilsulfóxido y
acetonitrilo.Estos medios individuales pueden ser usados solos
25 o en combinaciones.

Al poner en práctica el método del presente invento, se al-
canza un buen efecto de prevención de la deposición de incrusta-
ción de polímero, cuando la proporción de mezclado del compuesto

30

1 electrón-donante y del compuesto electrón-aceptante está entre 1:20 y 20:1, preferentemente 1:5 y 5:1 de peso.

5 Las cantidades de la mezcla de compuestos electrón-donantes y electrón-aceptantes, aplicada sobre las paredes interiores del reactor de polimerización y otras partes, que entran en contacto con el monómero o los monómeros, están invariadas de aquellas adoptadas en los métodos de la técnica anterior, usando los materiales revestidores convencionales. En otras palabras, puede obtenerse un suficiente efecto para prevenir la deposición de incrustaciones de polímero, cuando la mezcla es aplicada sobre la superficie en una cantidad de por lo menos 0,001 g. por m² de área revestida. Se recomienda sin embargo, que las superficies así revestidas se laven con agua para suprimir cualquier revestimiento excesivo que eventualmente se desprendería y entraría con el producto polímero.

15 Además, el efecto de prevenir la deposición de incrustación de polímero, de acuerdo con el presente invento, puede fomentarse añadiendo una o varias sustancias alcalinas, tales como óxidos, hidróxidos, carbonatos, fosfatos, bicarbonatos, silicatos y carboxilatos de metales de álcali, metales alcalino térrenos y amonio a la mezcla de polimerización. En este caso, sin embargo, se prefiere que la cantidad de tales aditivos sea siempre menor que 1% de peso, basado en el monómero o los monómeros, de modo que la calidad del polímero resultante no sea degradada y la reacción de polimerización no sea trastornada.

20 El método del presente invento es eficaz para todos los tipos de polimerización de cloruro de vinilo, incluyendo la polimerización de suspensión, emulsión, solución y a granel. Además, el método del presente invento, no está limitado por condiciones de polimerización, tales como temperaturas de polimerización

1

y condiciones de agitación o por las clases de aditivos a la mezcla de polimerización, por ejemplo, agentes suspensores, tales como polivinil alcohol parcialmente saponificados y metilcelulosa, emulgantes aniónicos tales como lauril sulfato de sodio, dodecil benceno de sodio sulfonato y dioctilsulfosuccinato de sodio, emulgantes no iónicos, tales como: nomolaurato de sorbitano y alquiléter de polixietileno, agentes de transferencia de cadena, tal como tricloroetileno y mercaptano e iniciadores, tales como diisopropil peroxidicarbonato, peróxido de laurilo y dimitil valeritrilo.

5

10

El efecto del método del invento no está afectado por la presencia de ciertos aditivos elaboradores, tales como rellenos, (por ejemplo, carbonato cálcico y dióxido de titanio), estabilizantes (por ejemplo, sulfato de plomo tribásico, estearato de calcio y dibutil-estaño laurato), lubricantes, (por ejemplo, cera de arroz y ácido esteárico) y plastificante, (por ejemplo, dioctil ftalato y dibutil ftalato.).

15

20

Además, el presente invento puede alcanzar un excelente efecto, no solo en la homopolimerización de cloruro de vinilo, sino también en la copolimerización de cloruro de vinilo con uno o varios monómeros copolimerizables con cloruro de vinilo, por ejemplo, vinil ésteres, vinil éteres, acrilonitrilo, ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido metacrílico, ácido maléico, ésteres de ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ésteres de ácido fumárico, monómeros de vinilo aromático, haluros de vinilo distintos a cloruro de vinilo, haluros de vinilideno y olefinas.

25

El presente invento ahora se ilustrará ulteriormente por los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1.

Varias soluciones revestidoras fueron preparadas mezclando

30

1 los compuestos electrón-donantes y los compuestos electrón-acep-
tantes en los disolventes, según se expone en la tabla I, a tem-
peratura ambiente con agitación durante 3 horas, seguido de fil-
tración, para tener una concentración de 1% de peso basado en el
5 disolvente.

Cada solución revestidora, así obtenida, fue aplicada a las
superficies de las paredes interiores internas de un reactor de
polimerización de acero inoxidable de 1.000 litros, en una can-
tidad de 0,1 g/m² (como sólido). Las superficies, así tratadas,
10 entonces fueron secadas y lavadas con agua.

Después de ello se cargaron 500 kg. de agua desionizada,
0,5 kg de hidroxipropilmetilcelulosa, 0,5 kg de monolaurato de
sorbitano, 200 g. de dimetil valerónitrilo y 200 kg, de cloruro
de vinilo en el reactor de polimerización, seguidamente polimeri-
zación a 57°C. durante 10 horas. Después de completas la polime-
rización, se determinó la cantidad de incrustación de polímero
15 depositada sobre las superficies, con los resultados dados en
la misma tabla.

Tabla I

Exp. N°	Compuesto electrón-donante.	Compuesto electrón-aceptante.	Disolvente.	Incrustación (g/m ²)
1x	Base nigrosina	Ninguno	(a)	250
2x	Diaminonaftaleno	Ninguno	(b)	310
3x	Ninguno	Escarlata aceite 308.	(b)	300
4x	Ninguno	Base rodamina	(b)	410
25	5 Base nigrosina	Nigrosina	(b)	0
6	Escarlata aceite SN	Nigrosina	(b)	0
7	Diaminonaftaleno	Castaño ácido GR	(b)	0
8	Etilenodiamina	Negro cromo PB	(b)	0
9	Verde malaquita	Escarlata de aceite 308.	(b)	0

1	Exp. Nº	Compuesto electrón-donante.	Compuesto electrón-aceptante	Disolvente.	Incrustación. (g/m ²)
	10	Negro espirita	p-benzoquinona	(b)	0
	11	Indulina	Amaranto	(c)	0
5	12	Azuleno	Base de rodamina	(b)	0
	13	Base de nigrosina	Rojo Opras RR	(b)	0
	14	Tiofenol	Nigrosina	(b)	0
	15	Negro Sudán B/ etilenodiamina xx	Nigrosina	(b)	0
10	16	Diaminonaftaleno/ etanolamina xx.	Nigrosina	(b)	0
	17	Base nigrosina	Difenoquinona/ fehól xx.	(b)	0
	18	Base nigrosina	Escarlata de aceite 308.	(d)	0
	19x	Base nigrosina negro Sudán B/xx	Ninguno	(b)	280
15	20x	Diaminonaftaleno/ morfolina xx.	Ninguno	(b)	260
	21x	Ninguno	Base rodamina/ Nigrosina xx.	(b)	320
	22x	Ninguno	Rojo opras RR/ ácido difenilo xx.	(b)	350
	23x	Ninguno	p-benzoquinona/ castaño ácido GR xx.	(b)	250
20	24x	Indulina/ Negro espíritu xx.	Ninguno	(b)	300

x xx Proporción de mezcla : 1 : 1 de peso

Disolvente :(a):Disolvente mixto de tolueno y metanol.

(b):Metanol (c):Dimetilformamida

(d):Cloruro de metileno.

25

Ejemplo 2.

La solución revestidora fue preparada mezclando negro sudán B como electrón-donante y nigrosina como electrón aceptante en las varias proporciones /de peso/ en ciertos disolventes bajo condiciones específicas, según se expuso en la tabla II, seguido de filtración, para tener una concentración de 1% de peso, basado en el disolvente. Cada solución revestidora, así obtenida, fué aplicada a las

30

1 superficies de las paredes interiores de un reactor de polimerización
 de acero inoxidable de 1.000 litros y las aspas agitadoras en un im-
 porte de 0,1 g/m² (como sólido). Las superficies así tratadas, enton-
 ces fueron secadas y lavadas con agua. Después de ello, se cargaron
 5 en el reactor de polimerización 500 kg. de agua desionizada, 0,5 kg.
 de polivinil alcohol parcialmente saponificado, 100 g. de diisopropil
 peroxidicarbonato y 200 kg. de cloruro de vinilo, según de polime-
 rización a 57°C durante 10 horas con agitación a 100 revoluciones
 por minuto. Después de completada la polimerización, se determinó la
 10 cantidad de incrustación de polímero depositada sobre la superficie
 con los resultados indicados en la tabla.

TABLA II

Exp. N°	Negro B Sudán	Negro sina	Disolvente	Condiciones	Incrustación (g/m ²)
15 26x	Ninguna	Ninguno	Ninguno	en si	1.310
26x	100	Ninguno	Metanol	en si	420
27x	Ninguno	100	Metanol	en si	460
28	100	100	Metanol	(a)	0
29	100	100	Metanol	(b)	0
30	100	100	Metanol	(c)	18
20 31	100	100	Metanol	(d)	5
32	100	100	Metanol	(e)	0
33	100	5	Metanol	(a)	85
34	100	20	Metanol	(a)	15
35	100	50	Metanol	(a)	0
25 36	5	100	Metanol	(a)	60
37	20	100	Metanol	(a)	12
38	50	100	Metanol	(a)	0
39xx	100	100	Etilenodiamina	(f)	0
x Control					

1

xx Este disolvente se sirvió también como compuesto electrón-donante.

Condición (a) :Ambos compuestos estuvieron juntos en el disolvente con agitación durante 3 horas a temperatura ambiente.

5

(b) :Lo mismo que (a) arriba, excepto que la temperatura fué de 0°C.

(c) :Igual que (a) arriba, excepto que la temperatura fué de 90°C.

10

(d) :Cada compuesto fue formado en una solución en el disolvente, con agitación durante 3 horas a temperatura ambiente y las dos calucciones resultantes fueron mezcladas entre sí.

(e) :Igual que (a) arriba, excepto que se añadió irradiación de luz ultravioleta.

15

(f) :Igual que (a) arriba, excepto que el periodo de agitación fué de 1 hora.

Ejemplo 3:

20

Usando la solución revestidora del Experimento n°28 del ejemplo 2, la superficie de las paredes internas de un recipiente de polimerización de acero inoxidable de 1.000 litros, y el agitador teniendo aspas del tipo de paletas de 600 mm. de diámetro en una cantidad de 0,1 g/m² (como sólido).Las superficies así tratadas entonces fueron sacadas y lavadas con agua.Después de ello, se cargaron en el reactor de polimerización 100kg. de cloruro de vinilo,200 kg. de agua desionizada y ciertas cantidades de los aditivos elaboradores junto con ciertas cantidades del iniciador de polimerización y el agente dispersante, tal como se dispone en la tabla III, seguido de polimerización a 57°C durante 10 horas con agitación a 100 revoluciones por minuto.Después de completada la polimerización se determinó la cantidad de incrustación de polimero depositada sobre la superficie con los resultados dados en la tabla bajo el titulo de "presente invento"

25

30

1 Para comparación, se repitió el mismo procedimiento arriba indicado, excepto que la solución revestidora fue una solución de base de nigrosina sola y la cantidad de incrustación de polímero se determinó con los resultados dados en la misma tabla bajo el título de "control".

5 Para otra comparación se efectuó en Experimento nº52 mostrado en la tabla de una manera similar, excepto que no se utilizó ninguna solución revestidora. Como resultado, la cantidad de deposición de incrustación de polímero en este ensayo, se indicó en la columna de "incrustación, g/m²" en la misma tabla.

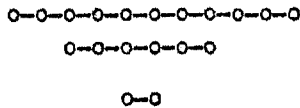
10

TABLA III

Exp. Nº	Iniciador (kg)	Agente dispersante (kg)	Aditivo(s) elaborador (es) (kg)	Incrustación (g/m ²)	
				Presente invento	Control
40	DVN(0,03)	PVA(0,1)	Acido esteárico (0,01)	0	310
41	idem.	idem.	Estearato cálcico (0,2)	0	300
15 42	idem.	idem.	Oleato de zinc(0,1)	0	230
43	idem.	idem.	- - -	0	170
44	idem.	idem.	- - -	0	130
45	idem.	HPMC (0,1)	Sodio 2-etilhexil-sulfosuccinato (0,1).	0	330
20 46	LPO(0,5)	PVA(0,1)	- - -	0	330
47	BPO(0,7)	idem.	- - -	0	300
25 48	IBP(0,02)	idem.	Estearato tri-básico de plomo (1,2) Carbonato cálcico (3,0) DOP(2,0) Acido esteárico (0,5) Estearato, cálcico(0,7)- Dióxido de titanio (1,5).	0	360

30

1	Exp. N°	Iniciador (kg)	Agente dispersante(kg)	Aditivo(s) elaborador (es) (kg)	Incrustación (g/m ²)	
					Presente invento	Control
5	49	IPP(0,02)	PVA(0,1)	Estearato dibásico de plomo (0,7) estearato tribásico de plomo(1,0) Cera de polietileno (0,5) estearato de plomo (1,4) estearato de bario (0,2) Acido estearico (0,1)	0	410
10	50	idem.	idem.	Estearato de calcio(1,0) Cera de arroz (1,2) mercaptiuro de dectoli (0,7) Cera de polietileno (0,1).	0	390
15	51	DWN(0,03)	D.L.S.(1,0) C.A.(1,5)	-----	27	450
	52	idem.	PVA(0,1)	-----	-	1200



20

25

30

1

N o t a

Este registro consta de las siguientes reivindicaciones:

(1). En el ejemplo n° 43 se usó una mezcla de monómero, consistente en 85 kg. de cloruro de vinilo y 15 kg, de acetato de vinilo en lugar de cloruro de vinilo, según se usó en otros experimentos.

5

(2). En el ejemplo n° 44 se utilizó una mezcla de monómero consistente en 95 kg. de cloruro de vinilo y 5 kg. de acetato de vinilo.

10

(3). En el ejemplo n° 51 la velocidad de agitación fué de 30 revoluciones por minuto.

15

(4). En la tabla DVM representa dimetilvaleronitrilo; LPO representa lazoilperóxido; BPO representa Benzoilperóxido; IPP representa diisopropilperoxidicarbonato; PVA representa polivinil alcohol parcialmente saponificado; HPMC representa hidroxipropilmetilcelulosa; S.L.S. representa sodio, lauril, sulfato; C. A. representa cetil alcohol y DOP representa dioctilftalato.

Ejemplo 4.

20

La solución revestidora del ejemplo n° 28 del ejemplo 2, se aplicó a las superficies de las paredes internas de un reactor de polimerización de acero inoxidable de 5 litros y las espas de agitación en una cantidad de 0,1 g/m² y las superficies así tratadas fueron secadas y después lavadas con agua. Después de ello se cargaron en el reactor de polimerización 1.800 gr. de cloruro de vinilo, 2.700 g. de agua desionizada, 0,1 g. de polivinil alcohol, parcialmente saponificada, 0,1 g. de estearato de sodio y 0,03 g. de dimetilvaleronitrilo y se sometieron a la polimerización a 57°C en presencia de una cierta substancia alcalina, que fue añadida en cantidades y en tiempo, que se indican, en la Tabla IV. Lotes de tal polimerización fueron repetidos con el mismo reactor de polimerización hasta que se encontró que la incrustación de polimero, depositada

25

30

1 sobre las superficies, excedía de 1 g/m² o se observaba con simple vista. El número de lotes, justo antes de aquél lote, en que la deposición de incrustación de polímero fue encontrada así y observada, fueron contados. Los resultados se indican en la tabla.

5 Tabla IV

Exp. Nº	Substancia alcalina	Cantidad peso %	Tiempo adición hora x	Nº de Lotes.
53	Ninguna	-	-	2
54	Hidróxido sódico	0,01	0	6
10 55	idem.	0,01	2	5
56	idem.	0,01	4	3
57	idem.	0,1	0	12
58	Acetato sódico	0,1	0	9
59	idem.	0,1	2	7
15 60	Hidróxido cálcico	0,05	0	10

x Número de horas después de la iniciación de la polimerización.

Ejemplo 5

La solución revestidora del ejemplo nº 28, del ejemplo 2, fué aplicada a las superficies de las paredes internas de dos reactores de polimerización, siendo uno de ellos un reactor de acero inoxidable de 2 litros del tipo vertical y el otro siendo un reactor de acero inoxidable de 4 litros del tipo horizontal y otras partes que entraban en contacto con monómero, en una cantidad de 0,1 g/m². Las superficies revestidas fueron secadas y después lavadas con agua. Después de ello, se cargaron en el primer reactor de polimerización de 2 litros, 800g. de cloruro de vinilo y 0,4 g. de dimetilvalerónitrilo, seguido de polimerización a 60°C durante 2 horas con agitación a 900 revoluciones por minuto. La mezcla de reacción resultante fué transferida al segundo reactor de polimerización de 4 litros que se había cargado con 800 g, de cloruro de vinilo y 0,4 g. de

1 dimetilvaleronitrilo, para realizar una ulterior polimerización a 57°C durante 10 horas, con agitación a 100 revoluciones por minuto.

5 Se determinó la deposición de incrustación de polímero, sobre las superficies de cada reactor de polimerización, según se indica en la Tabla V.

10 Para comparación, se realizó un ensayo similar sin el uso de la solución revestidora o con uso de una solución revestidora consistente solo en base de nigrosina. Los resultados se ilustran en la misma tabla.

TABLA V

Exp. Nº	Solución revestidora	Cantidad de incrustación, g/m ²	
		Primer reactor	Segundo reactor
61	Igual que Ej. 28	0	0
15 62	Ninguna	1.400	2.040
63	Base nigrosina	70	80

20 1.-Procedimiento para la polimerización de cloruro de vinilo, o una mezcla de monómero, compuesta principalmente de cloruro de vinilo en presencia de un iniciador de polimerización en un reactor de polimerización, caracterizado porque comprende (a) la operación de revestir las paredes internas de dicho reactor de polimerización y otras superficies, que entran en contacto con el monómero o los monómeros, con un material revestidor conteniendo por lo menos un compuesto electrón-donante, y por lo menos un compuesto electrón-aceptante y (b) polimerizando la mezcla de polimerización en el reactor de polimerización, así revestido.

25 2.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho material revestidor contiene dicho compuesto electrón-donante y dicho compuesto electrón-aceptante en una proporción, que alcanzan desde 1:20 a 20:1 de peso.

1

3.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho material revestidor contiene dicho compuesto electrón-donante y dicho compuesto electrón-aceptante en una proporción que alcanza desde 1:5 a 5:1 de peso.

5

4.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de dicho material revestidor es por lo menos de 0,001 g. por m² como sólido.

10

5.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho material revestidor es una solución de dicho compuesto electrón-donante y dicho compuesto electrón-aceptante en un disolvente seleccionado del grupo consistente en agua, alcoholes, ésteres, cetonas, hidrocarburos, clorados, y disolventes apróticos.

15

6.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto electrón-donante es por lo menos uno seleccionado del grupo consistente en compuestos aromáticos, compuestos olefinicamente insaturados, compuestos orgánicos conteniendo nitrógeno, otros que compuestos nitros, compuestos orgánicos conteniendo azufre, compuestos orgánicos conteniendo oxígeno, halógenos, tintes básicos de quinoneína, tintes azo básicos, tintes de difenilmetano, tintes de trifenilmetano, tintes azo conteniendo amino, solubles en aceite, tintes básicos de xanteno, tintes de tiazol, tintes básicos de stilbeno, tintes de ftalocianina y tintes de cianina.

20

25

7.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto electrón-aceptante es por lo menos uno seleccionado del grupo consistente en compuestos de quinona, ácidos sulfónicos y sus sales, hidrocarburos, halogenados, ácidos carboxílicos, y sus anhídridos y sales, compuestos nitro, compuestos ciano, ácidos fosfóricos y sus sales, tintes azo ácidos, tintes azo ácido mordentes, tintes azo directores, tintes de antraquinona, tintes de cuba de naftoquinona y benzoquinona, tintes de indigosol y antrasol, tintes

30

1 indigos, tintes nitro, tintes nitroso, tintes sulfuros, tin-
tes ácidos trifenilmetano, tintes ácidos quinoneimina, tintes
azo amino-libres solubles en aceite, tintes ácidos xanteno,
5 tintes reactivos, tintes de quinolina, tintes de pirazolona,
tintes de ácido stilbeno y tintes de tiazol.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque dicha mezcla de polimerización es una dis-
persión de dicho monómero o dichos monómeros en un medio acuo-
so alcalinizado por adición de sustancia alcalina.

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque dicho electrón-donante es por lo menos
uno seleccionado del grupo consistente en base de nigrosina,
diaminonaftaleno, escarlata aceite SA, etileno diamina, ver-
de malaquita, negro espíritu, indulina, azuleno, tiofenol,
15 negro Sudán B, etanolamina y morfolina.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque dicho compuesto electrón-aceptante, es
por lo menos uno seleccionado del grupo consistente en escar-
lata aceite 308, base rodamina, nigrosina, castaño ácido GR,
20 negro cromo PB, -p-benzoquinona, amaranto opas, rojo RR, di-
fenoquinona, fenol y ácido de difenilo.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque dicha mezcla de polimerización contiene
por lo menos un aditivo de elaboración.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la superficie revestida dentro de dicho
reactor de polimerización se lava con agua antes de la poli-
merización.

13.- "Procedimiento para la polimerización de

1 cloruro de vinilo".

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

5 Madrid, a 13 JUL 1976

CARLOS ROSES
P. E.

Fds: Pedro Llaneras

10

15

20

25

30