

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 449990	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 21 JUL 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 50.90633	24-7-75	Japón.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION Método para preparar una composición de resina de cloruro de polivinilo previamente mezclada.
--

71 SOLICITANTE (S) SHIN-ETSU CHEMICAL Co ^l Ltd.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6-1 Otemachi 2-Chome, Chiyoda-ku. TOKYO (Japón)
--

72 INVENTOR (ES) Shunichi KOYANAGI, Hajime KITAMURA, Toshihide SHIMIZU (Japoneses).
--

73 TITULAR (ES) SHIN-ETSU CHEMICAL Co. Ltd.
--

74 REPRESENTANTE D. Carlos ROEB UNGEHEUER.

**POOR
QUALITY**



1

SUMARIO DEL INVENTO

5

10

15

20

25

30

Composiciones de resina de cloruro de polivinilo, previamente mezcladas, conteniendo varios aditivos, tales como rellenos, estabilizadores, plastificantes, lubricantes y agentes colorantes, se preparan polimerizando monómero de cloruro de vinilo solo o mezclado con uno o varios monómeros copolimerizables en presencia de los aditivos arriba mencionados, en un reactor de polimerización, cuyas paredes internas y otras superficies, que entran en contacto con el monómero o los monómeros, se revisten o se tratan por lo menos con uno seleccionado de compuestos orgánicos polares y tintes orgánicos y por lo menos uno seleccionado entre óxidos, hidróxidos, haluros y carboxilatos de elementos metálicos y oxoácidos de ciertos elementos y sus sales.

Este invento se relaciona con un método para preparar resinas de cloruro de polivinilo previamente mezcladas con varios aditivos de elaboración, tal como estabilizantes contra el calor lubricantes, rellenos, agentes colorantes y semejantes, por la polimerización de monómero de cloruro de vinilo por una mezcla de monómero de cloruro de vinilo con otro monómero o monómeros copolimerizables con cloruro de vinilo, en presencia de los de arriba mencionados aditivos de elaboración, en un reactor de polimerización, teniendo sus paredes internas y otras superficies, que entran en contacto con el monómero o los monómeros, revestidas o tratadas con productos químicos específicos.

Varios tipos de polimerización de cloruro de vinilo son conocidos en la técnica anterior, incluyendo polimerización de suspensión, polimerización de emulsión, polimerización de solución, polimerización de fase de gas y polimerización a granel. Todos los métodos de la técnica anterior adolecen del problema



1 de la deposición de incrustación de polímeros sobre las paredes
interiores del reactor de polimerización, espas agitadoras y otras
superficies en contacto con el monómero, conduciendo a los incon-
5 venientes de disminuir los rendimientos de polímero y rebajar la
capacidad refrigeradora del reactor de polimerización, así como el
peligro de que la incrustación de polímero, desprendida de la
superficie, pudiera entrar en los productos resultantes para afec-
tar adversamente a su calidad. Además, la limpieza del reactor de
polimerización, para quitar la incrustación de polímero, requiere
mucho tiempo de trabajo y además causa el serio problema sanitario
10 a los obreros debido a la toxicidad de monómero de cloruro de
vinilo no reaccionado, absorbido en la incrustación de polímero.

Por otra parte, cuando se fabrican resinas de cloruro de
polivinilo formando artículos, las resinas de cloruro de polivi-
nilo usualmente están mezcladas con varias clases de aditivos de
15 elaboración, tales como estabilizantes de calor, lubricantes, re-
llenadores, agentes colorantes y semejantes y las composiciones
resultantes, que están en forma de polvo o de tableta, están lis-
tas para ser moldeadas en artículos de formas deseadas, en extru-
sores o máquinas de inyección. Este procedimiento, sin embargo,
es algo molesto a causa de la emisión de monómero de cloruro de
20 vinilo no reaccionado perjudicial en el procedimiento de mezclado
así como dificultades para asegurar la distribución uniforme de
los aditivos en el compuesto. Por lo tanto, existe la reciente
tendencia a omitir el procedimiento de mezclado, teniendo el,
monómero de cloruro de vinilo, previamente mezclado con aquellos
25 aditivos durante o antes del procedimiento de polimerización,
para manufacturar las así llamadas composiciones de resina de
cloruro de polivinilo previamente mezcladas. Sin embargo, este
procedimiento de fabricación para las composiciones de resinas



1 de cloruro de polivinilo previamente mezcladas, no puede estar libre del problema de la deposición de incrustación de polímero.

5 En método de la técnica anterior para evitar la deposición de incrustación de polímero sobre las paredes interiores del reactor de polimerización y otras superficies, se conoce, y en el que las superficies, que entran en contacto con monómeros, son revestidas con ciertos compuestos orgánicos polares, tales como compuestos de amina, compuestos de quinona, compuestos de aldehído y semejantes (véase, por ejemplo, patente de EE.UU. 3.669.946).

10 Este método es eficaz para la prevención de la deposición de incrustación de polímero en la polimerización de suspensión de cloruro de vinilo o especialmente de cloruro de vinilo solo, en un medio acuoso, pero es menos eficaz cuando la polimerización se realiza en presencia de los aditivos, tales como estabilizantes de calor, lubricantes, rellenos, agentes colorantes y semejantes, donde el efecto para prevenir la deposición de incrustación de polímero se pierde en un tiempo relativamente breve de polimerización continuada.

15 El objeto del presente invento es procurar un método nuevo y mejorado para la preparación de composiciones de resina de cloruro de polivinilo, previamente mezcladas, por la polimerización de monómero de cloruro de vinilo o copolimerización de cloruro de vinilo con otro u otros monómeros copolimerizables, en presencia de aditivos de elaboración, en que la deposición de incrustación de polímero sobre las superficies se reduce a un mínimo, sin tener en cuenta los tipos de polimerización.

20

25 El método del presente invento comprende la puesta en práctica de la polimerización de monómero de cloruro de vinilo sólo o copolimerización de una mezcla de cloruro de vinilo con otro monómero o monómeros, copolimerizables con cloruro de vinilo

30



1 en presencia de un iniciador de polimerización y por lo menos un
aditivo de elaboración, en un reactor de polimerización teniendo
las paredes interiores y las otras superficies, que entran en con-
tacto con el monómero o los monómeros, revestidos o tratados antes
5 de la polimerización con (a) por lo menos un compuesto orgánico,
seleccionado del grupo consistente en compuestos orgánicos pola-
res y tintes orgánicos y (b) por lo menos un compuesto selecciona-
do del grupo consistente en hidróxido, óxidos, haluros y carboxila-
tos de elementos metálicos y oxoácidos de los elementos pertene-
10 cientes a los periodos segundo a sexto de los grupos IIB y III a
VII, de la tabla periódica y sales de los oxoácidos. El efecto del
presente método puede ser fomentado ulteriormente añadiendo, el
producto de reacción de los compuestos arriba indicados (a) y (b)
por una cantidad de 5 a 100 partes por millón de peso, basado en el
monómero o los monómeros, que se someten a la polimerización en el
15 reactor de polimerización teniendo superficies revestidas o tra-
tadas, como se ha descrito arriba.

Los compuestos orgánicos polares, arriba mencionados, según
el compuesto (a) se citan como ejemplos por lo que sigue:

20 (1) compuestos orgánicos conteniendo nitrógeno, seleccionados
de los compuestos teniendo un grupo amino, imino, azo, nitro, nitroso
o azometilo o un anillo de azina y amina, imina y compuestos de am-
nio cuaternarios, por ejemplo, azometano, azobenceno, nitrobenceno
nitrosobenceno, monoaminomononitroazobenceno, pirazina, piridina, tia-
zinas, anilina, oxazinas (morfolina, etc.) benzal anilina EDTA, ^α y ^β
-naftilaminas, etanolaminas, dietanolamina, toluidinas, azul de meti-
25 leno, negro de Nigrosina, negro de aceite, negro de espíritu, diamino-
naftalenos, difenilamina, derivados de hidrazina, N, N- dimetilani-
lina, urea, laurilamina, cetiltrimetil amonio cloruro, poliamidas y
polietileno iminas.



1

(2) Compuestos orgánicos conteniendo azufre, seleccionados de los compuestos teniendo un grupo tiocarbonilo, tioéter o tioalcohol, por ejemplo, ácido tioglicólico, tiourea, ácido tiocarbanílico, ácido tiocarbámico, ácido tiobenzóico, teéters, representados por la fórmula general $R-S-R'$, en que R y R' que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno, un grupo alquilo, tal como dimetilsulfuro y etilmetilsulfuro, mercaptanos, tales como propilmercaptano y butilmercaptano, polisulfuros, -polisulfonas, ácidos sulfónicos, tales como ácido p-toluenosulfónico, ácido ciclohexilsulfónico, ácido antraquinonasulfónico, ácido metanílico, ácido dodecibencenosulfónico y sus sales, con metales de álcali, tales como sodio y potasio.

5

10

15

20

(3) Compuestos orgánicos conteniendo oxígeno, seleccionados entre quinonas, cetonas, aldehidos, éteres, alcoholes, ésteres, ácidos carboxílicos y sus sales, sulfóxidos y oximas, por ejemplo, p-benzoquinona, antraquinona, benzofenona, acetofenona, diisopropilcetona, formaldehido, acetaldehido, benzaldehido, octil alcohol, cetil alcohol, bencil alcohol, fenol, cresol, hemateina, propagil, alcohol, hidroquinona, fluoresceína, etileno glicol, pentaeritritol, glucosa, sucrosa, polivinil alcohol, diisopropil éter, difenil éter éteres de celulosa, amilacetato, etilbenzoato, ácido esteárico, ácido benzóico, ácido salicílico, ácido maléico, ácido oxálico, ácido tritáico, sal de Rochelle, ácido succínico, ácido málico, ácido isonicotínico, fenilglicina, ácido 3-oxi-2-naftóico, ácido gálico, poliacetales y ácidos poliacrílicos.

25

30

(4) Compuestos orgánicos conteniendo fósforo, seleccionados entre los ésteres de ácido fosfórico y polifosfórico y metal de álcali o sus sales de amonio, por ejemplo, monolauril fosfato, sorbitano hexmetafosfato, polioxietileno sorbitano, trifosfato y ácido fítico.

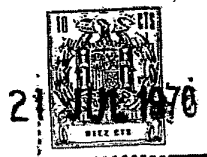


-5-bis

1 (5) Alquitranes, peques, rosinas y ceras con una estructura química difícilmente definida.

Además los tintes orgánicos, como compuesto(a), se citan por ejemplo como sigue .

5 Tintes azo, tales como tintes monoazo, tintes poliazos, tintes azo conteniendo metal, tintes de naftol(tintes azóicos y tintes azóicos inactivos) y tintes azo dispersos; tintes de antraquinona tales como tintes de ácido de antraquinona, tintes de cuba antraquinona, tintes de alizarina, y tintes de antraquinona dispersos ;
10 tintes indigoides, tales como Indigo B brillante, violeta RH rojo de indantreno y negro B de imprenta de indantreno; tintes de azufre tales como azul de azufre FDB y negro B de azufre, tintes de ftalocianina, tales como cobre ftalocianina, y compuestos de ftalocianina libres de metal; difenilmetano o tintes de trifenilmetano; tintes nitro y nitroso, tintes de tiazol, tintes de xanteno, tintes de acridina; tintes de azina; tintes de oxazina, tintes de tiacina; benzoquinona y tintes de naftoquinona; tintes de cianina y tintes orgánicos solubles en agua, pertenecientes a las sales de metal de álcali de ácidos sulfónicos orgánicos, tales como amarillo G brillante directo(tinte directo), amarillo G ligero ácido, amarillo 4 G Levafix(tinte reactivo). Naranja G brillante proción (tinte reactivo), escarlata GS rápido directo(tinte directo), burdeos directo NS(tinte directo), escarlata 3R brillante (tinte ácido) rojo B de alizarina ácido(tinte mordente ácido) azul GL turco directo(tinte directo) azul 3G Cobacrón(tinte reactivo), Blankophor B(tinte ácido), Nigrosina (tinte ácido) y gris G-Sirius(tinte directo) sales de metal de álcali de ácidos carboxílicos, tales como
15 Chrysamine G (tinte directo), amarillo GG rápido directo(tinte directo), amarillo cromo G (tinte mordente ácido) amarillo cromo ME(tinte mordente ácido) y eosina G (tinte ácido) sales cuaternarias
20
25
30



1
5
10
15
20
25
30

de amonio, tales como flavina ácida 8G (tinte básico, amarillo aztrazón 3G (tinte básico) rodamina 6GCP (tinte básico) safranina T (tinte básico), rodamina B (tinte básico) y Daitophor M (tinte básico) e hidroccloruros tales como auramina concentrada (tinte básico), crosoidina (tinte básico) y castaño Bismarok (tinte básico).

Los compuestos orgánicos polares, arriba indicados y tintes orgánicos puedan ser usados solos o en combinación.

Después, los compuestos, como compuesto (b), útiles en el método del presente invento, por una parte se seleccionan entre los haluros, óxidos, hidróxidos y carboxilatos inferiores con 1 a 8 átomos de carbono de los elementos metálicos. Se citan como ejemplos, mediate metales de álcali, sales como sodio y potasio; metales alcalino térreos, tales como magnesio, calcio y bario, metales del grupo de zinc, tales como zinc; metales del grupo de aluminio, tales como aluminio; metales del grupo de estaño, tales como titanio de estaño; metales del grupo de hierro, tales como hierro y níquel, metales del grupo de cromo, tales como cromo y molibdeno, metales del grupo de maganeso, tales como maganeso, metales del grupo de cobre, tales como cobre y plata; y metales del grupo de platino, tales como platino. Son ilustrativos de estos compuestos, fluoruro de sodio, acetato de sodio, cloruro de hierro (II), cloruro de calcio, cloruro de poatasio, tartrato de sodio, cloruro de sodio, acetato de calcio, oxalato de sodio, cloruro de aluminio, cloruro de cobre (II), octoato de hierro y cloruro de estaño (IV).

Los compuestos (b) por otra parte, se seleccionan entre oxoácido de los elementos pertenecientes a los peridos segundo a sexto de los grupos IIB y III hasta VII de la tabla periódica y sales orgánicas de los oxoácidos. Son ejemplos de los elementos, zinc, boro, aluminio, carbono, silicio, estaño, titanio, nitrógeno,



1 fósforo, azufre, cromo, molibdeno, tungsteno, cloro y manganeso. Son
ilustrativos de los oxoácidos y sus sales, ácido zincico, ácido
bórico, ácido aluminico, ácido carbónico, ácido silícico, ácido
estánnico, ácido titánico, ácidos fosfóricos, incluyendo ácido
5 orto y ácidos fosfóricos deshidratados y condensados tales como
ácido metafosfórico, ácido pirofosfórico y ácido tripolifosfórico,
ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido crómico, ácido molibdico,
ácido tungstico y ácido mangánico, ácido clórico, así como ácido
permangánico y ácido bicrómico en estado de oxidación más alto,
10 ácidos nítrico, hiponítrico, fosforoso, hipofosfórico e hipofosforoso
en estado de oxidación inferior, y sales de los de arriba indica-
dos oxoácidos con amonio, metales de álcali o metales alcalino
férreos.

Al poner en práctica el método del presente invento es ven-
tajoso que los compuestos (a) y (b) se disuelvan o dispersan se-
paradamente o en combinación en uno o varios disolventes adecuados
15 antes del revestimiento o tratamiento. Como disolventes se usan
generalmente, agua, disolventes alcohólicos, disolventes de éster,
disolventes de cetona, disolventes de hidrocarburos y disolventes
de hidrocarburos clorados, de acuerdo con la solubilidad o disper-
sibilidad de los compuestos. En lo que sigue se citarán tres eje-
20 cuciones preferidas para revestir o tratar la superficie o los
compuestos (a) y (b) de acuerdo con el método del invento.

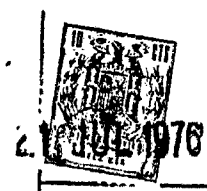
Primero, el compuesto (a) se disuelve o dispersa en uno de
los arriba mencionados disolventes y la resultante solución o dis-
persión se aplica sobre las superficies de la pared interna y otras
25 partes, que entren en contacto con el monómero o los monómeros.
Entonces, las superficies así revestidas, se ponen en contacto o
tratan con el compuesto (b) poniendo su solución o dispersión
dentro del reactor, calentando la solución o dispersión deseablemente

1
5
10
15
20
25
30

desde 50 a 100°C, durante 10 minutos o más después de ello, retirando la solución o dispersión desde el reactor, seguido de un procedimiento de polimerización en el, mismo reactor con los aditivos de elaboración cargados antes o durante la polimerización es acuoso como en la polimerización se suspensión o emulsión, y si el disolvente usado para formar la solución o dispersión del compuesto (b) es agua, entonces no siempre se requiere retirar la solución acuosa o dispersión después de calentar.

En segundo lugar, el compuesto (a) es disuelto o dispersado en un disolvente adecuado, mientras el compuesto (b) es disuelto o disperso separadamente en el mismo o en diferente disolvente. La solución o dispersión del compuesto (b) se añade a aquella del compuesto (a) o viceversa, seguido de calentamiento deseablemente desde 50 a 100°C. La mezcla resultante es aplicada a la superficie de la pared interior y otras partes del reactor de polimerización, que entra en contacto con el monómero o los monómeros. Las superficies, así revestidas, se lavan con agua si fuera necesario. Después de ello se emprende la polimerización por un procedimiento, como se ha descrito aquí anteriormente.

En tercer lugar se preparan soluciones o dispersiones separadas de los compuestos (a) y (b) del mismo o de diferentes disolventes. La solución o dispersión del compuesto (a) y la solución o dispersión del compuesto (b) una vez más se aplican alternativamente a las superficies que entran en contacto con el monómero o los monómeros. Las superficies así revestidas son sometidas a tratamiento de calor haciendo pasar agua caliente o vapor a través de la camisa del reactor o insuflando aire caliente dentro del reactor. Lo que se prefiere es realizar la aplicación de las soluciones o dispersiones revestidoras mientras



1
5
10
15
20
25
30

la pared interior es mantenida hasta alrededor de 50 hasta 100°C haciendo pasar agua o vapor caliente a través de la camisa. Lo que más se prefiere es completar la aplicación de la solución o dispersiones haciendo pasar simultaneamente agua o vapor caliente a través de la camisa e insuflando aire caliente dentro del reactor a cada intervalo de aplicación de revestimiento.

Naturalmente, es posible que dos o tres de los procedimientos arriba indicados se emprendan en combinación. Cuando se usen en combinación dos o varios de los compuestos (a), es recomendable que por lo menos uno de ellos sea un compuesto orgánico soluble en agua o un tinte orgánico soluble en agua y por lo menos uno de ellos sea insoluble en agua, para dar por ello mejores resultados como se mostrará aquí en los ejemplos.

En alguna de las ejecuciones arriba indicadas, es importante que los compuestos (a) y (b) se pongan en contacto entre si a una temperatura elevada, mas alta que 50°C durante algunos minutos hasta 1 hora. Si la temperatura de contacto es más baja que 50°C no pueden obtenerse resultados satisfactorios o se requieren más de 10 horas de tiempo para el tratamiento.

De acuerdo con el, presente invento, las cantidades de compuestos (a) y (b) o de una mezcla de ellos para utilizarse para el revestimiento de las superficies de las paredes interiores y otras partes del reactor de polimerización, pueden variar dependiendo de los compuestos, tipos de polimerización, procedimientos de revestimiento o tratamiento y otros factores, sin embargo, son usualmente por lo menos de 0,0001 g/m² o preferentemente, desde 0,005 hasta 1 g/m² de la cantidad de revestimiento con un total de (a) y (b) lo que es suficiente para obtener efectos satisfactorios para la prevención de la deposición de incrustación de polimero.

Las proporciones de cantidad del compuesto (b) respecto a



1
5
10
15
20
25
30

aquellas del compuesto (a) varien dependiendo de los métodos del revestimiento o tratamiento.

Por ejemplo, en la arriba descrita primera ejecución en que la concentración del compuesto (b) en la solución que llena el reactor de polimerización, teniendo las superficies revestidas con el compuesto (a) es usualmente muy baja, teniendo que ser la cantidad del compuesto (b) necesariamente grande y la proporción de peso de los compuestos (b) respecto a (a) es preferentemente en el alcance desde 0,1 a 500. Por otra parte, en la segunda ejecución, donde una mezcla de un producto de reacción de los compuestos (a) y (b) se usa como material revestidor, la proporción de peso de peso de los compuestos (b) respecto a (a) en el alcance de 0,01 a 50, da resultados satisfactorios.

En la tercera ejecución, la proporción de las cantidades de revestimiento de los compuestos (a) respecto a (b) está en el alcance desde 0,1 a 100 de peso.

Además, el efecto del presente invento para la prevención de la deposición de incrustación de polímero puede fomentarse añadiendo a la mezcla de polimerización por lo menos uno de los antes mencionados oxidantes, sus sales y los productos de reacción de los compuestos (a) y (b). Debe observarse, sin embargo, que la cantidad de aquellos aditivos no debería exceder de 1.000 partes por millón o, en algunos casos, 100 partes por millón de peso, basado en la cantidad total del monómero o de los monómeros, puesto que una cantidad mayor pudiera ejercer algunos efectos adversos sobre la calidad de los productos polímeros resultantes.

En adición, el efecto para prevenir deposición de incrustación de polímero puede fomentarse ulteriormente, en especial cuando la polimerización se realiza en un medio acuoso, alcalinizando el medio acuoso a un valor de pH desde 8 a 11. Cuando el compuesto (b) añadido



1 a la mezcla de polimerización, no es alcalino, pueden añadirse cualesquiera compuestos alcalinos adecuados distintos para obtener los valores arriba indicados del pH.

5 El metodo del presente invento es aplicable a cualquier tipo de polimerización de cloruro de vinilo o copolimerización de cloruro de vinilo con uno o varios comonomeros incluyendo polimerización de suspensión, polimerización de emulsión, polimerización de solución y polimerización a granel, en tanto que la polimerización se realice en presencia de por lo menos uno de los aditivos de elaboración añadidos a la mezcla de polimerización antes o durante la marcha de polimerización.

10 Tales aditivos de elaboración son aquellos que son mezclados usualmente con las resinas de cloruro de polivinilo en el proceso de fabricación. Incluyen plastificantes, estabilizantes de calor, lubricantes, rellenos, materiales de refuerzo, agentes colorantes y agentes antiestáticos, así como antioxidantes y absorbentes de luz ultravioleta, en cantidades que no exhiban efectos inhibitorios sobre la polimerización. Son ejemplos de los aditivos los siguientes.

15 Plastificantes: ésteres ftálicos, tales como dicotil, ftalato dibutil ftalato y dimitil ftalato; ésteres mixtos de ácido ftálico tales como butibencil ftalato; ésteres de ácidos alifáticos dibásicos, tales como dioctil adipato, dioctil acelato y dioctil sebacato; ésteres de alcoholes polivalentes, tales como dietilenglicol dibenzoato y ésteres de pentacitritol; ésteres de ácidos alifáticos, tales como butil oleato y metilacetil ricinolato; ésteres de ácido 20 fosfórico, tales como tricresil fosfato, trioctil fosfato y trifenil fosfato y plastificantes epoxi, tales como epóxido de aceite de soja, epóxido de aceite de linaza y 2-etilhexil epoxihexahidro-ftalato.



1

Estabilizantes de calor: sales de plomo orgánicas, tales como sulfato de plomo tribásico, fosfito de plomo dibásico y silicosulfato de plomo básico; jabón metálico, tal como estearato de plomo, ricinolato de bario, laurato de calcio, estearato de calcio y estearato de zinc; compuesto de estaño orgánico, tales comp dibutilestaño, dimitil maleato, dioctil estaño, dilaurato, dibutil estaño laurato, dibutil estaño -S-S- bis(isooctilmercaptoacetato) y dioctilestaño dilauril mercaptiuro; compuestos epoxi y ésteres de organo-fosfito.

5

10

Antioxidantes: bisfenoles, tales como 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano(bisfenol A) y bis (2-hidroxi-5- clorofenil) sulfuro: 2, 4-dihidroxi-benzofenol; 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona y fenil salicilato.

15

Absorventes de luz ultravioleta: derivados de benzofenona, tales como 2,4-dihidroxibenzofenona y 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona; derivados de benzotriazol, tales como 2-(2-hidroxi 5-metilfenil)benzotriazol y 2-(2-hidroxi-3,5-di-tert-butilfenil)benzotriazol; y ésteres de ácido salicílico, tales como fenil salicilato y 4-octifenil salicilato.

20

Agentes antiestáticos: Agentes superficie activos anfiónicos tales como sales de ácido graso, sales de ésteres de sulfato con alcoholes superiores y sales de ésteres de sulfato con aceites-grasos líquidos; agentes superficie activos catiónicos, tales como sales de aminas alifáticas y sales cuaternarias de amonio; y agentes superficie activos no iónicos, tales como polioxietileno alquil éteres y sorbiten alquil ésteres.

25

Rellenadores: sílice pulverulento, carbonato de calcio, arcilla y silicato de calcio.

30

Agentes colorantes: dióxido de titanio, negro de carbón, litargirio y óxido de hierro amarillo.



1

Lubricantes: parafina líquida, parafina sólida, cera, hidrocarburos cerosos, tales como cera de polietileno, ácidos grasos superiores, tales como ácido esteárico y ácido láurico, ácidos grasos, tales como ésteres, tales como butil estearato, ácidos grasos, tales como aceite de ricino endurecido, alcoholes superiores, tales como etil alcohol y estearil alcohol y jabón metálico, tal como estearato de plomo.

5

Materiales de refuerzo: polimetil metacrilato, copolímeros de etileno-vinil acetato y copolímeros ternarios de etileno propileno-ciclopentadieno y copolímeros de injerto derivados de ello.

10

De acuerdo con el método del presente invento, los tiempos, las cantidades y maneras para la adición de los arriba mencionados aditivos de elaboración no son limitativos y debería determinarse de tal modo que la resina de cloruro de polivinilo previamente mezclada tenga las propiedades deseadas. Usualmente se añade bien sea antes o durante (de) la marcha de polimerización.

15

El método del presente invento es aplicable a cualquier tipo de polimerización de cloruro de vinilo, incluyendo la polimerización de suspensión, la polimerización de emulsión, la polimerización de solución y polimerización a granel y no está restringida por las condiciones de polimerización respecto a los aditivos, por ejemplo, iniciadores de polimerización, agentes de suspensión, agentes de emulsión, agentes de transferencia de cadena y semejantes, temperatura de polimerización, fuerza de agitación, etc. Además el método es aplicable no solo a la homopolimerización de cloruro de vinilo, sino también a la copolimerización de cloruro de vinilo en uno o varios monómeros copolimerizables, tales como vinil ésteres, vinil éteres, ácido acrílico, ácido metacrílico, y sus ésteres, ácido meléico, ácido fumárico y sus ésteres, anhídrido maléico, monómeros de vinilo aromáticos, haluros de vinilo otros que

20

25

30



1 cloruro de vinilo, haluros de vinilideno, nitrilos insaturados y olefinas.

Los siguientes ejemplos son para ilustrar ulteriormente el presente invento, pero no para limitar el alcance del invento.

5 En las tablas adjuntas, la deposición de incrustación de polímero fue ilustrada alcanzando desde (a), (b) ó (c) de acuerdo con su cantidad. El grado (a) indica incrustación depositada sobre la mayoría de la superficie dentro del reactor; el grado (b) indica incrustación depositada sobre partes de las superficies, es decir, hacia alrededor de 50% y el grado (c) indica muy pequeña deposición de incrustación.

10 Ejemplo 1.

En un autoclave de acero inoxidable de 2 litros, equipado con un agitador con aspas de turbina se cargaron 900 g de agua desionizada, 5 g. de estearato de calcio, 3 g. de dioctil ftalato, 0,9 g. de polivinil alcohol, 15 g. de carbonato de calcio y 20 g. de polietileno oxidado de baja densidad. Después, pasados 60 minutos de agitación a 60°C y separación de oxígeno en el autoclave por repetida evacuación e introducción de gas de nitrógeno, se añadieron a la mezcla 600 g. de monómero de cloruro de vinilo y 0,25 g. de L.L-azobisdimetilvaleronitrilo, seguido de plimerización de suspensión a 57°C durante alrededor de 5 horas con el agitador accionado a 1.000 revoluciones por minuto.

20 Antes de la introducción de los arriba mencionados materiales dentro del autoclave, las superficies de las paredes del agitador del autoclave fueron revestidas con un tinte (compuesto A) como se ilustra en la tabla I en una cantidad de alrededor de 0,05 g/m² como sólido aplicando una solución o dispersión etanólica al 0,1% del tinte, seguido de desecación a 70°C, durante 30 minutos y después de ello las superficies fueron ulteriormente revestidas con



1

una solución acuosa al 1% o dispersión acuosa al 1% de un oxoácido o una sal de oxoácido (compuesto) B, como se ilustra en la tabla en una cantidad de $0,05 \text{ g/m}^2$ como sólido, seguido de secado a 70°C , durante 60 minutos.

5

Después de concretado cada lote de polimerización, las superficies fueron examinadas para deposición de incrustación de polímero. Los resultados se exponen en la tabla.

10

Para comparación, las superficies fueron revestidas, bien sea con el compuesto A ó con el compuesto B en una cantidad de alrededor de $0,1 \text{ g/m}^2$ como sólido y se realizó polimerización similar. Los resultados se exponen en la tabla II y III.

Tabla I

Ex. No	Compuesto A	Compuesto B	Deposición de incrustación de polímero
1	Negro de Nigrosina	Silicato de sodio	Ninguna
2	Negro de espíritu	Nitrito de potasio	Ninguna
3	Negro de aceite	Acido bórico	Ninguna
4	Gris K Threne	Acido silicilico	Ninguna
5	Negro de anilina	Bicromato potasio	Ninguna
6	Amarillo R de alizarina	Tripolifosfato de sodio.	Ninguna
7	Amarillo G claro rápido	Carbonato de magnesio.	Ninguna
8	Amarillo dorado RK Threne	Acido estánnico	Ninguna
9	Rojo de pirazolona	Molibdato de sodio	Ninguna
10	Naranja permanente GTS	Acido Titánico	Ninguna
11	Ptalocianina de cobre	Permanganato de potasio.	Ninguna
12	Amarillo S de naftol	Borato de sodio	Ninguna

15

20

25

Tabla II

Exp. No	Compuesto A	Deposición de incrustación de polímero.
13	Negro de nigrosina	(b)
14	Negro de espíritu	(b)
15	Negro de aceite	(a)

30



1	Ex. Nº	Compuesto A	Deposición de incrustación de polímero.
	16	Gris Threnek	(a)
	17	Negro de anilina	(a)
5	18	Amarillo R de alizarina	(a)
	19	Amarillo G claro rápido	(a)
	20	Amarillo RK dorado Threne	(a)
	21	Rojo de pirazolona	(a)
	22	Naranja GPR permanente	(a)
10	23	Ftalocianina de cobre	(a)
	24	Amarillo S de naftol	(a)
		<u>Tabla III</u>	Deposición de incrustación de polímero
	Ej. Nº	Compuesto B	
	25	Silicato de sodio	(a)
15	26	Nitrito de potasio	(a)
	27	Acido bórico	(a)
	28	Acido silícico	(a)
	29	Bicromato de potasio	(a)
	30	Tripolifosfato de sodio	(a)
	31	Carbonato de magnesio	(a)
20	32	Acido estánnico	(a)
	33	Molibdato de sodio	(a)
	34	Acido titánico	(a)
	35	Permanganato potásico	(a)
	36	Borato de sodio	(a)
25		<u>Ejemplo 2</u>	
		En el mismo reactor de polimerización, que fué empleado en el ejemplo 1, se cargaron 100 gr. de epóxido de aceite de soja, 12 g. de dióxido de titanio, 5 gr. de cera de parafina, 2 gr. de dioctil ftalato y 100 g. de agua desionizada, seguido de mezclado	
30			

1 a 60°C durante 90 minutos. Después se añadieron 0,8 gr. de polivinil alcohol, 0,4 gr. de metilcelulosa y 800 gr. de agua desionizada y se mezclaron a 50°C durante 30 minutos. Después de la eliminación del oxígeno dentro del reactor por sustitución de nitrógeno, se
5 añadieron a la mezcla 600 gr. de monómero de cloruro de vinilo y 0,2 gr. de L,L- azobismetilvaleronitrilo, seguido de polimerización de suspensión con calentamiento a 60°C BAJO agitación a 1.000 revoluciones por minuto durante 5 horas, al final de lo cual se añadieron 8 g. de dibutilestano S,S-bis(isooctilmercaptoacetato) con
10 agitación continuada durante 30 minutos adicionales.

15 Antes de la introducción de los materiales arriba mencionados dentro del reactor, las paredes del reactor fueron revestidas con los compuestos A y B como se expone en la Tabla IV, de la misma manera que en el ejemplo 1 y fue examinada la deposición de incrustación de polímero después de completado cada lote de polimerización. Los resultados se ilustran en la tabla.

20 Para comparación, se repitieron los mismos procedimientos, excepto que se usó, o bien A, o bien B, en lugar de los compuestos A y B en combinación, como el material de revestimiento para obtener los resultados mostrados también en la tabla.

TABLA IV

Ej. N°	Compuesto A	Compuesto B	Deposición de ilustración de polímero
37	Negro de negrosina	Tripolifosfato de sodio.	Ninguna
38	Negro de espíritu	Molibdato de sodio	Ninguna
39	Negro de aceite	Nitrito de sodio	Ninguna
25	40 Negro de nigrosina	Silicato sódico	Ninguna
41	Negro de espíritu	Acido bórico	Ninguna
42	x Negro de nigrosina	- x - -	(b)
43	x Negro de espíritu	- - - -	(b)
44	x - - - -	Silicato de sodio	(a)



1	Ej. Nº	Compuesto A	Compuesto B	Deposición de incrustación de polímero
---	-----------	-------------	-------------	--

45	⊗	-----	Nitrito de sodio	(a)
----	---	-------	------------------	-----

46	⊗	-----	Acido fosfórico	(a)
----	---	-------	-----------------	-----

5 ⊗ Control

Ejemplo 3.

10 En el mismo reactor de polimerización empleado en el ejemplo 1, se cargaron 8 gr. de dioctil ftalato, 12 g, de dióxido de titanio, 6 gr. de carbonato de calcio, 8 gr. de cera de parafina y 100 gr. de agua desionizada, seguido de mezclado a 70°C durante 2 horas. Entonces se añadieron 0,8 gr, de polivinil alcohol 0,3 gr. de metilcelulosa y 800 gr. de agua desionizada y se mezclaron a 50°C durante 30 minutos. Después de eliminar el oxígeno dentro del reactor por sustitución con nitrógeno, se añadieron 550 gr. de monómero de cloruro de vinilo y 0,22 gr. de Lpi-azobisdimetilvaleronitrilo, seguido

15 de polimerización de suspensión con calentamiento a 57°C, con agitación a 1.000 revoluciones por minuto durante 6 horas, al final de lo cual se añadieron 1 g, de bisfenol A y 8 gr. de estearato de calcio, a la mezcla de polimerización, seguido de agitación a 60°C durante 1 hora adicional.

20 Antes de la introducción de los materiales arriba mencionados dentro del reactor, las paredes del reactor fueron revestidas con los compuestos A y B como se expone en la tabla V de la misma manera que en el ejemplo 1. La deposición de incrustación de polímero según se determina después de completada cada marcha de polimerización se ilustra en la tabla.

25 Se emprendieron experimentos comparativos en que se empleó bien sea el compuesto A sólo o el compuesto B sólo o empleado como el material de revestimiento. Los resultados, se muestran también en la tabla.

30



1

Tabla V

Ex. N°	Compuesto A	Compuesto B	Deposición de incrustación de polimero
47	Negro de nigrosina	Acido silicico	Ninguna
48	Negro de aceite	Tripolifosfato de sodio.	Ninguna
49	Negro de nigrosina	Nitrito de potasio	Ninguno
50	Negro de aceite	Acido bórico	Ninguno
51	Negro de nigrosina	Acido fosfórico	Ninguno
52	Negro de espiritu	Molibdato de sodio	Ninguno
53	Negro de nigrosina	Silicato potásico	Ninguna
54 *	Negro de nigrosina	- - - -	(b)
55 *	Negro de aceite	- - - -	(a)
56 *	Negro de espiritu	- - - -	(b)
57 *	- - - - -	Molibdato de sodio	(a)
58 *	- - - - -	Acido silicico	(a)
59 *	- - - - -	Tripolifosfato de sodio	(a)

5

10

15

* Control

Ejemplo 4

Se realizaron experimentos en las mismas condiciones que en el ejemplo 3, excepto que la polimerización fue la copolimerización de una mezcla de monómero consistente en 50gr. de acetato de vinilo y 550 gr. de cloruro de vinilo, en lugar de la homopolimerización de cloruro de vinilo.

20

Experimentos comparativos también fueron realizados en las mismas condiciones que aquellos en el ejemplo 3.

Los resultados se exponen en la Tabla VI.

25

Tabla VI

Ej. N°	Compuesto A	Compuesto B	Deposición de incrustación de polimero
60	Negro de nigrosina	Acido silicico	Ninguna
61	Negro de aceite	Tripolisfosfato de sodio.	Ninguna
62	Negro de nigrosina	Nitrito potásico	Ninguna

30



1
5
10
15
20
25
30

Ej. Nº	Compuesto A	Compuesto B	Deposición de incrustación de polimero
63	Negro de aceite	Acido bórico	Ninguna
64	Negro de nigrosina	Acido fosfórico	Ninguna
65	Negro de espiritu	Molibdato de sodio	Ninguna
66	Negro de nigrosina	Silicato potásico	Ninguna
67 x	Negro de nigrosina	- - - - -	(b)
68 x	Negro de aceite	- - - - -	(a)
69 x	Negro de espiritu	- - - - -	(a)
70 x	- - - - -	Molibdato de sodio	(a)
71 x	- - - - -	Acido silicico	(b)
72 x	- - - - -	Tripolisfosfato de sodio	(a)

x Control.

Ejemplo 5

Se repitieron los mismos procedimientos de revestimiento y polimerización que en el ejemplo 1., excepto que el material de revestimiento fue una dispersión etanólica al 0,05% de tinte (compuesto A) y un oxoácido o una sal de oxoácido (compuesto B) en cantidades iguales para cada experimento, según se expone en la tabla VII. Los resultados de la deposición de incrustación de polimero determinados se ilustran en la tabla .

Tabla VII

Ej. Nº	Compuesto A	Compuesto B	Deposición de incrustación de polimero
73	Negro de nigrosina	Borato de sodio	Ninguna
74	Negro de espiritu	Nitrito de potasio	Ninguna
75	Negro de aceite	Acido silicico	Ninguna
76	Grás K de Threne	Acido bórico	Ninguna
77	Negro de anilina	Tripolisfosfato de sodio	Ninguna
78	Amarillo R de alizarina	Bicromato de potásido	Ninguna
79	Amarillo G claro rápido	Acido estánnico	Ninguna



Ej. Nº	Compuesto A	Compuesto B	Deposición de incrustación de polímero.
80	Amarillo RK dorado de Threne.	Silicato sódico	Ninguna
81	Rojo de pirazolona	Acido titánico	Ninguna
82	Naranja GTR permanente	Parmanganato potásico	Ninguna
83	Ftalocianina de cobre	Acido fosfórico	Ninguna
84	Amarillo D de naftol	Molibdato sódico	Ninguna

Ejemplo 6

En este ejemplo se efectuó copolimerización de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 4 y los procedimientos de revestimiento fueron los mismos que en el ejemplo 5, con los compuestos de A y B según se expone en la tabla VIII. Los resultados se muestran en la tabla.

Tabla VIII

Ej. Nº	Compuesto A	Compuesto B	Deposición de incrustación de polímero
85	Negro de nigrosina	Acido silícico	Ninguna
86	Negro de aceite	Tripolifosfato de sodio	Ninguna
87	Negro de nigrosina	Nitrito potásico	Ninguna
88	Negro de aceite	Acido bórico	Ninguna
89	Negro de nigrosina	Acido fosfórico	Ninguna
90	Negro de espíritu	Molibdato sódico	Ninguna
9a	Negro de nigrosina	Silicato potásico	Ninguna

Ejemplo 7

Se realizaron los mismos procedimientos de revestimiento y polimerización que en el ejemplo 1, excepto que el compuesto de revestimiento A usado fue negro de nigrosina en la forma de una solución al 0,1% etanólica o de tolueno en las cantidades variables que se indican en la tabla IX, mientras que el compuesto B fue silicato sódico en la forma de una solución acuosa al 1% de peso en una cantidad de 0,05 g/m² como sólido.



1 Los resultados se ilustran en la tabla.

Tabla IX

Ej. N°	Cantidad de revestimiento de negro de nigrosina-s/m ² como sólido	Deposición de incrustación de polímero
5 92	10	(c)
93	2	(c)
94	1	Ninguna
95	0,5	Ninguna
96	0,05	Ninguna
10 97	0,005	Ninguna
98	0,0005	(c)
99	0,5	(c)
100	0,5	Ninguna
101	0,01	Ninguna

15 Notas: (1) En los Ex.Nos.92 hasta 98, se emplearon soluciones etánolicas de negro de nigrosina.

(2) En los ejemplos n° 99 hasta 101 se emplearon soluciones de tolueno de negro de nigrosina.

20 (3) En los Ex.n° 100, los revestimientos de negro de nigrosina fueron secados y las superficies secas fueron suavemente frotadas con una gasa humedecida con etanol y secadas de nuevo 60 minutos con aire caliente a 70°C, seguido de subsiguiente revestimiento con la solución acuosa de silicato sódico.

Ejemplo 8

25 Se realizó polimerización de suspensión de cloruro de vinilo, bajo las mismas condiciones que en el experimento n° 95, del ejemplo 7 con adición de silicato sódico al medio de polimerización acuosa en una cantidad de 5%, 0,1%, 0,003% ó 0,0001 % de peso, basado en el monómero de cloruro de vinilo, al objeto de mejorar

30



1
5
10
15
20
25
30

ulteriormente la prevención de deposición de incrustación de polí-
mero y se repitió hasta que la deposición de incrustación de po-
limero se encontró sobre las superficies de las paredes del reac-
tor. El número de lotes de polimerización aquí repetidos sin la ocu-
rrencia de deposición de incrustación de polímero, fue de 9,7,5
ó 1, respectivamente, de acuerdo con la cantidad de silicato sódico
añadido, mientras que el número de lotes de polimerización sin
adición de silicato de sodio, fue solamente 1.

Ejemplo 9

Las superficies de las paredes interiores de un reactor de po-
limerización de acero inoxidable y el agitador del tipo de paletas
fueron revestidas con una solución metabólica al 0,5% de peso de
Sudan B y Nigrosina en las proporciones indicadas en la Tabla X.
Siendo el área revestida de alrededor de 4m² y siendo la cantidad
revestida de 0,05 g/m² como sólido. Entonces se colocó dentro del
reactor 500 kg, de una solución acuosa conteniendo 10 g. de una
sal de metal, por ejemplo, silicato sódico o sodio hidrógeno car-
bonato, según se indica en la tabla y la solución fue calentada
a 90°C durante 30 minutos con agitación a 110 revoluciones por mi-
nuto. Después de haber sido enfriada entonces la solución, se añ-
dieron 200 g. de polovinil alcohol parcialmente saponificado, 100 g.
de dimetilvaleronitrilo, 3,0 kg. de estearato de calcio, 1,0 Kg, de
cera de arroz, 200g, de cera de polietileno, 4,0 kg, de carbonato
cálcico, 3,0 kg. de dióxido de titanio, 400 g. de dioctil ftalato,
600 g. de dioctilestano dilaurilmercapturo y 200 kg. de monómero
de cloruro de vinilo, seguido de polimerización de suspensión de
una manera convencional calentandb a 55°C durante 7 horas. Después
de completar la polimerización el reactor vaciado fue lavado con
agua y la cantidad de incrustación de polímero depositada sobre
las superficies fue determinada.



1

Los resultados se ilustran en la tabla X.

Tabla X

Ej. N°	Sudan B/Higrosina	Sal de metal	Incrustación de polimero g/m ²
102	100/10	Silicato de sodio	0
103	100/100	Silicato sódico	0
104	100/1000	Silicato sódico	0
105	100/100	Sodio hidrógeno carbonato	0
106 x	Ninguna	Ninguna	1.200

x=Control.

10

Ejemplo 10

15

20

25

30

Las paredes interiores de un reactor de polimerización de 1.000 litros fueron revestidas con una solución revestidora o una dispersión de revestimiento formada mezclando una solución o dispersión al 1% de peso en el disolvente del compuesto o de los compuestos orgánicos polares y una solución o dispersión acuosa de la sal de metal, como se expone en la tabla XI, las cantidades de los dos compuestos orgánicos polares y la sal de metal usada siendo de 1 : 1 : 1 de peso, seguido de calentamiento a 90°C durante 30 minutos. Entonces, después de haberse lavado la superficie de pared revestida con agua, el reactor fue cargado con 200 kg, de monómero de cloruro de vinilo, 500 kg. de agua desionizada, 100 g. de diisopropil peroxidicarbonato, 260 g. de hidroxipropil metilcelulosa, 1,0 kg. de sulfato de plomo dibásico, 200 g. de sulfato de plomo tribásico, 2,0 kg, de estearato de plomo, 1,0 g, de estearato de bario y 600 g de ácido esteárico, seguido de polimerización a 45°C durante 8 horas con agitación a 160 revoluciones por minuto. Después de completada la polimerización, fue determinada la deposición de incrustación de polimero sobre las paredes según se muestra en la tabla.



1

Tabla XI

Ex Nº	Compuesto (s) polar (es)	Sal de metal	Disolvente	Incrustación de polimero g/m ² .
107	Sudan B/ Nigrósoma	Na ₂ SiO ₄	Etanol	0
108	Diaminonaftaleno/ nigrosina	NaHCO ₃	Etanol	0
109	Base nigrosina/ nigrosina	NaCO ₃	Etanol	0
110 x	Ninguna	Ninguna	Ninguna	1.250
111 x	Sudan B	Ninguna	Tolueno	380
112 x	Diaminonaftaleno	Ninguna	Metanol	420
113 x	Base de nigrosina	Ninguna	Tolueno Metanol	290
114 x	Nigrosina	Ninguna	Agua	1.100

x= Control

Ejemplo 11

15

Las paredes interiores y otras superficies del aparato de polimerización, compuesto de una combinación de un primer reactor de polimerización de acero inoxidable de 2 litros del tipo vertical y un segundo reactor de polimerización de acero inoxidable de 4 litros, del tipo horizontal, fueron revestidas con la solución o dispersión revestidora, como se expone en la tabla XII, seguido de lavado con agua y secado. Dentro del primer reactor se cargaron 800 g. de monómero de cloruro de vinilo, 0,4 g. de dimetilvaleronitrilo, 8 g. de estearato de calcio, 0,16 g. de estearato de zinc, 2,4 g. de epóxido de aceite de soja y 4 g. de pentaeritritol, seguido de polimerización a granel a 60°C, durante 2 horas, con agitación a 900 revoluciones por minuto. Entonces la mezcla de polimerización fue transferida al segundo reactor, en el que se cargaron 800 g. de monómero de cloruro de vinilo y 0,4 g. de dimetilvaleronitrilo, seguido de polimerización a 57°C durante 10 horas con agitación a 100 revoluciones por minuto. Las cantidades de incrustación de polimero depositadas se ilustran en la tabla.

20

25

30



1

Tabla XII

Exp.Nº	Solucción/dispersión de revestimiento	Incrústación polimero g/m ²	
		1-er reactor	2-o reactor
115	Igual que en el Exp.nº 107	0	0
116	Igual que en el,Exp.nº 108	3	0
117	Igual que en el Exp.nº 109	1	0
118 x	Ninguna	1.100	1.800
119 x	Igual que en el Exp.nº 113	90	130

x=Control

10

o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o

o-o-o-o-o-o-o-

o-o-o

15

20

25

30



1

N o t a

Este registro consta de las siguientes reivindicaciones:

5

1.-Método para preparar una composición de resina de cloruro de polivinilo previamente mezclada, caracterizado porque comprende polimerizar monómero de cloruro de vinilo solo o una mezcla de cloruro de vinilo con unos o varios monómeros copolimerizables con cloruro de vinilo en presencia de un iniciador de polimerización y por lo menos un aditivo de elaboración en un reactor de polimerización, teniendo las paredes interiores y otras superficies, que entran en contacto con el monómero o los monómeros tratadas antes de la polimerización con (a) por lo menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en compuestos orgánicos polares y tintes orgánicos y (b) por lo menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en hidróxidos, óxidos, haluros y carboxilatos de elementos metálicos y oxoácidos de los elementos pertenecientes desde el segundo al sexto periodos de los grupos IIB y III hasta VII de la tabla periódica y sales de los oxoácidos.

10

15

20

2.-Método según la reivindicación 1, caracterizado porque las superficies son tratadas por revestimiento de dichas superficies con una solución o dispersión de compuesto (a), y después, puesta en contacto de las superficies así revestidas con el compuesto (b) poniendo su solución o dispersión dentro del reactor de polimerización, seguido de calentamiento desde 50 a 100°C.

25

3.-Método según la reivindicación 1, caracterizado porque las superficies son tratadas por revestimiento de dichas superficies con una solución o dispersión de los compuestos (a) y (b) disueltos o dispersados en un disolvente, y calentada de 50° a 100°C.

4.-Método según la reivindicación 1, caracterizado porque las superficies son tratadas por revestimiento de dichas superficies alternativamente con una solución o dispersión de compuesto (a) y

30

21



1

con una solución o dispersión del compuesto (b). 5.-Método según la reivindicación 4, caracterizado porque dichas superficies se someten a calentamiento de 50 a 100°C.

5

6.-Método según la reivindicación 1, caracterizado porque las superficies son tratadas por lo menos por dos métodos en combinación seleccionados entre los métodos de las reivindicaciones 2, 3 y 4.

10

7.-Método según la reivindicación 3, caracterizado porque las cantidades de compuestos (a) y (b) están en una proporción de 0,0 1 1 a 50: 1 de peso.

8.-Método según la reivindicación 2, caracterizado porque las cantidades de los compuestos (a) y (b) están en una proporción de 0,1: 1 a 50: 1 de peso.

15

9.-Método según la reivindicación 4, caracterizado porque las cantidades de compuestos (a) y (b) están en una proporción de 0,01: 1 a 100: 1 de peso.

10.-Método según la reivindicación 1, caracterizado porque las superficies son tratadas por revestimiento por lo menos con dos compuestos diferentes (a) siendo por lo menos uno, soluble en agua, y, por lo menos uno, es insoluble al agua.

20

11.-Método según la reivindicación 1, caracterizado porque por lo menos uno seleccionado del grupo consistente en los compuestos (a), compuestos (b) y productos de reacción de los compuestos (a) y (b) está presente en la mezcla de polimerización.

25

12.-Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto orgánico polar es por lo menos uno seleccionado del grupo consistente en compuestos orgánicos conteniendo nitrógeno, compuestos orgánicos conteniendo azufre, compuestos orgánicos conteniendo oxígeno, compuestos orgánicos conteniendo fósforos, alquitranes, peces, resinas y ceras.

30



1

13.-Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho tinte orgánico es por lo menos uno seleccionado del grupo consistente en tintes azo, tintes de antraquinona, tintes de indigo tintes de sulfuro, tintes de ftalocianina, tintes de difenilmetano, tintes de trifenilmetano, tintes nitro, tintes nitrosos, tintes de tiazol, tintes de xanteno, tintes de acridina, tintes de azina, tintes de oxazina, tintes de tiазina, tintes de benzoquinina, tintes de naftoquinona y tintes de cianina.

5

10

14.-Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho tinte orgánico es por lo menos uno seleccionado del grupo consistente en amarillo G brillante directo, amarillo 2G claro ácido, amarillo 4G Levafix, naranja G brillante Procion, Escarlata GS rápido directo, Burdeos NS directo, escarlata 3R brillante, rojo B de alizarina ácido, azul GL turco directo, azul 3G Cibacron, Blankophor B, Nigrosina, Sirius G, Cyrysamine G, Amarillo GG rápido directo, amarillo cromo G, amarillo cromo HE, Eosina G, Flavina básica 8G, amarillo 3G Astrazon, rodaminá 6GCP, Safranina T, Rodamina B, Daitophor AN, Auramina concentrada, Chrisoidina y castaño Brown BG.

15

20

15.-Método según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho compuesto orgánico conteniendo nitrógeno es por lo menos uno seleccionado del grupo consistente en compuestos teniendo un grupo amino, imino, azo, nitro, nitroso o azometina, o un anillo de azina y compuestos de amonio cuaternario.

25

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

30

17.-Método según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho compuesto orgánico conteniendo oxígeno, es por lo menos uno

21



1

seleccionado del grupo consistente en quinones, cetonas, addehidos, éteres, alcoholes, ésteres, ácidos carboxilicos y sus sales, sus óxidos y oximas.

5

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

10

19.-Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho aditivo de elaboración se selecciona del grupo consistente en plastificantes, estabilizantes de calor, antioxidantes, absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, rellenos, lubricantes y materiales reforzadores.

15

20.-Método para preparar una composición de resina de cloruro de polivinilo previamente mezclada.

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

Y cuya memoria descriptiva consta de 30 hojas de texto, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 21 JUL 1976

CARLOS ROEB
P. P.

Fdo: Pedro Matamoros

20

25

30