



10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	450654		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			12-8-76		

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.548
S. 75/27

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	73 211		18-8-75		Luxemburgo

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

54	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN DISPERSION ACUOSA DE MONOMEROS VINILICOS HALOGENADOS"	

71	SOLICITANTE (S)
SOLVAY & CIE,	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
33, rue du Prince Albert B-1050, Bruselas, Bélgica.	

72	INVENTOR (ES)
Daniel TYTGAT, Lucien CLERBOIS y Stéphane NOEL.	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

LFG

La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización en dispersión acuosa de monómeros vinílicos halogenados, tales como el cloruro de vinilo.

5 Habitualmente, los monómeros vinílicos halogenados se polimerizan en forma de gotitas dispersadas en agua, por medio de una agitación mecánica y en presencia de agentes emulsionantes (polimerización en emulsión) o dispersantes (polimerización en suspensión) con intervención de iniciadores de polimerización hidrosolubles (polimerización en emulsión) o liposolubles (polimerización en suspensión).
10 La polimerización se realiza en general de modo discontinuo en reactores de cuba provistos de un agitador de paletas.

15 En estas técnicas de polimerización conocidas, se producen en el curso de la polimerización depósitos sólidos adherentes de polímeros sobre las superficies interiores de los reactores (cubas, agitadores, techos). Es el fenómeno que se llama "incrustación".

20 Esta incrustación es extremadamente perjudicial. En efecto, los depósitos sobre la cuba tienen como resultado disminuir la cantidad de calorías que se pueden evacuar por medio de las dobles paredes de los reactores. De aquí resulta que hay necesidad de emplear velocidades de polimerización más bajas, y que así disminuye la productividad de los reactores.
25

Además, los depósitos se desprenden frecuentemente en el curso de la polimerización y contaminan los polímeros que se obtienen finalmente.

30 Por último, la formación de estos depósitos, que aparecen siempre de manera aleatoria, hace más difícil la rea

lización y el control de las reacciones de polimerización.

Es por ésto por lo que es indispensable limpiar los reactores de modo muy cuidadoso entre cada ciclo de polimerización y el siguiente. Esta limpieza se realiza usualmente por medio de disolventes calientes, de dispositivos mecánicos tales como lancetas de agua o incluso manualmente. Siempre se trata de una operación larga, penosa y de coste elevado en materiales, energía y mano de obra.

Se han propuesto ya diversos medios para reducir la incrustación, de los que el más simple consiste en añadir al medio de polimerización, antes de la polimerización o en el curso de la misma, un inhibidor de incrustación. Como ejemplos de inhibidores de incrustación conocidos se pueden citar el hidróxido de magnesio (solicitud de patente holandesa 69.14 059, presentada el 16.9.1969 a nombre de THE B.F. GOODRICH COMPANY), ciertos compuestos cianurados (solicitud de patente japonesa 34 976/72, presentada el 16.4.1971 a nombre de MITSUI TOATSU CHEMICAL COMPANY) y reductores tales como nitritos (patente francesa 73.18 867 presentada el 24.5.1973 a nombre de WACKER - CHEMIE G.m.b.H.)

Sin embargo, ninguno de estos inhibidores conocidos es suficientemente eficaz para permitir largas series de polimerizaciones sucesivas sin limpieza intermedia de los reactores.

La solicitante ha encontrado ahora una nueva clase de inhibidores de incrustación que poseen una eficacia mucho mayor, y que permiten espaciar mucho más las limpiezas del reactor.

La presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento de polimerización en dispersión acuosa de monóme

ros vinílicos halogenados, con intervención de iniciadores de polimerización por radicales y en presencia de un inhibidor de incrustación, en el que el inhibidor de incrustación se selecciona entre los iones bromuro y yoduro.

5 Por monómeros vinílicos halogenados la solicitante entiende cualquier monómero polimerizable por polimerización por radicales que tenga una insaturación olefínica en posición alfa y esté sustituido por al menos un halógeno. Preferiblemente, estos monómeros se eligen entre los derivados sustituidos de etileno, y no contienen más que dos átomos de carbono. Como ejemplos de tales monómeros se pueden citar el cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, cloro-
10 rotrifluoroetileno y tetrafluoroetileno. La invención se aplica preferiblemente a la polimerización de monómeros vinílicos fluorados y clorados. Es especialmente adecuada para polimerizar los monómeros vinílicos clorados, y muy especialmente el cloruro de vinilo.

15 Por polimerización la solicitante entiende tanto la homopolimerización de monómeros vinílicos halogenados como su copolimerización entre sí o con otros comonómeros copolimerizables. Como ejemplos de estos últimos se pueden citar los ésteres vinílicos tales como el acetato de vinilo, los ésteres acrílicos tales como el acrilato de metilo y el metacrilato de butilo, los acrilonitrilos tales como el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo, los diésteres insaturados tales como el maleato de dietilo, los ésteres alílicos tales como el acetato de alilo, las alfa-olefinas tales como el etileno y el propileno, los éteres vinílicos y los compuestos estirénicos.
20
25
30

Sin embargo, se prefiere aplicar la invención a la fabricación de polímeros que contienen al menos 50% molar, y más particularmente al menos 80% molar, de unidades derivadas de monómeros vinílicos halogenados en su molécula.

5 La invención se aplica igualmente a la fabricación de copolímeros estadísticos que a la de copolímeros de bloque o de injerto.

10 Se puede emplear el procedimiento según la invención en todas las técnicas de polimerización en las que los monómeros están dispersados en forma de gotitas en una fase acuosa líquida. En particular, se puede emplear en la polimerización en emulsión acuosa. En este caso, se puede emplear cualquier agente emulsionante y en particular los agentes emulsionantes aniónicos, tales como el laurilsulfato de sodio o el dodecilmencenosulfonato de sodio, y los agentes emulsionantes no iónicos. Se puede emplear también cualquier iniciador de polimerización por radicales, hidrosoluble, y particularmente los persulfatos.

15 Sin embargo, el problema de la incrustación se encuentra muy especialmente en las técnicas de polimerización en suspensión acuosa y en dispersión acuosa homogeneizada. Es pues en el campo de estas técnicas donde es más interesante la aplicación del procedimiento según la invención.

25 Para la polimerización en suspensión acuosa se puede emplear cualquier agente dispersante, y particularmente sólidos finamente dispersados, gelatina, alcoholes polivinílicos de diversos grados de hidrólisis, éteres celulósicos solubles en agua y polivinilpirrolidonas. Eventualmente, estos agentes dispersantes pueden emplearse conjuntamente con agentes tensioactivos. La cantidad empleada puede va-

30

riar ampliamente, y en general está comprendida entre 0,05 y 1,5% en peso con relación al agua.

5 Para la polimerización en suspensión acuosa se puede emplear cualquier iniciador de polimerización por radicales que sea soluble en los monómeros. Como ejemplo se pueden citar los compuestos peroxidados tales como el peróxido de di-terc-butilo, peróxido de lauroilo y peróxido de acetil sulfohexilsulfonilo, los compuestos azoicos tales como el azo-bis-isobutironitrilo, y los alcoholboros. Son iniciadores de polimerización por radicales liposolubles muy adecuados para el procedimiento según la invención los peroxidicarbonatos de dialcoholo cuyos radicales alcoholo contienen hasta 20 átomos de carbono, y preferiblemente hasta 5 átomos de carbono. Estos iniciadores pueden emplearse en las proporciones usuales: en general, de 0,01 a 1% en peso con relación a los monómeros.

10 La polimerización en dispersión acuosa homogeneizada, llamada a veces polimerización en microsuspensión, consiste en homogeneizar (emulsionar) mecánicamente una dispersión acuosa del o de los monómeros en presencia de un agente tensioactivo (por ejemplo, someténdola a una acción de cizallamiento violento) y polimerizar la dispersión homogeneizada en presencia de un iniciador soluble en el(los) monómero(s).

25 Para la polimerización en dispersión acuosa homogeneizada se puede recurrir a los agentes emulsionantes y a los iniciadores oleosolubles usuales, como por ejemplo emulsionantes aniónicos del tipo de dodecylbencenosulfonato de sodio, y a los iniciadores peroxidados del tipo del peróxido de dialcanofilo, tal como, por ejemplo, el peróxido de lau-

30

roílo.

Además de los agentes emulsionantes o dispersantes y de los iniciadores, las dispersiones acuosas (suspensiones, microsuspensiones y emulsiones) pueden contener también nu
5 merosos aditivos empleados normalmente en los procedimientos clásicos de polimerización en dispersión. Como ejemplos de estos aditivos pueden citarse los tampones, los re
10 guladores del diámetro de las partículas, los reguladores del peso molecular, estabilizantes, plastificantes, colorantes, así como los agentes reforzantes o que facilitan la puesta en práctica.

Las condiciones de trabajo de la polimerización según el procedimiento de la invención no difieren de las emplea
15 das habitualmente. La temperatura está comprendida en general entre 40 y 75°C y la presión es generalmente inferior a 15 kg/cm². El pH es en general ácido, por ejemplo compre
20 n dido entre 2 y 7. La cantidad de agua empleada es usualmente tal que el peso total de los monómeros representa del 20 al 50% del total de agua más monómeros.

En principio, los iones bromuro o yoduro empleados se
20 gún la presente invención pueden aportarse en forma de cualquier compuesto soluble en agua y que se disocia en ella dando iones bromuro o yoduro. Así pues, se pueden emplear bromuros o yoduros de hidrógeno, de metales y de grupos
25 ca tiónicos tales como el amonio.

Ventajosamente se emplean bromuros y yoduros de metales, es decir sales solubles en agua y que se disocian en ella dando iones bromuro o yoduro y cationes.

Naturalmente, sin embargo, hay que evitar introducir
30 en la dispersión acuosa cationes que perjudiquen la buena

marcha de la polimerización o la calidad de los polímeros. También es evidente que se emplean preferiblemente compuestos fácilmente disponibles y de coste poco elevado, como es el caso de los bromuros y los yoduros alcalinos y alcalinotérreos.

5

Por otro lado, la solicitante ha observado que la naturaleza de los cationes introducidos al mismo tiempo que los iones bromuro o yoduro puede tener una cierta influencia en la eficacia del procedimiento según la invención.

10

A este respecto, se han obtenido resultados excelentes con sales alcalinas y alcalinotérreas que se disocian en agua dando iones bromuro o yoduro y cationes cuyo campo iónico (definido como la relación entre la carga de valencia y el radio iónico) es superior a 0,6.

15

Como ejemplos de tales cationes se pueden citar el K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{++} y Mg^{++} . Ventajosamente, pues, se emplean los yoduros y bromuros de potasio, sodio, litio, calcio y magnesio, y preferiblemente los yoduros y los bromuros de sodio, de litio y de potasio. Los mejores resultados se han obtenido con sales de potasio, cuyo uso, por consiguiente, se prefiere de modo particular. Finalmente, y siempre por razones de eficacia, la solicitante prefiere emplear iones yoduro.

20

La solicitante ha observado también que el modo de introducir los iones bromuro o yoduro en la dispersión acuosa que forma el medio de polimerización no carece de importancia.

25

Cuando se trabaja según un procedimiento discontinuo, se prefiere poner en contacto las superficies interiores del reactor con una disolución acuosa que contiene los iones

30

bromuro o yoduro, antes de introducir los monómeros vinílicos halogenados en el reactor. Así, se puede enjuagar el reactor con la disolución acuosa de modo que se trate la totalidad de las superficies internas, y después evacuar esta disolución e introducir los ingredientes normales de la polimerización (agua, agente dispersante o emulsionante, monómeros, iniciador). Cuando se procede así, se comprueba que el enjuagado previo basta para recubrir por adsorción las superficies internas del reactor con una cantidad suficiente de iones bromuro o yoduro, y que no es indispensable añadirlos de nuevo en la dispersión acuosa en el curso de la polimerización. Sin embargo, la solicitante prefiere, por razones de sencillez, introducir primero en el reactor el agua empleada en el curso de la polimerización, con la adición eventual de otros ingredientes hidrosolubles tales como los agentes emulsionantes o dispersantes, y que contienen en disolución los iones bromuro y yoduro. Estos quedan presentes en la fase acuosa durante toda la duración de la polimerización. Los monómeros vinílicos halogenados, así como eventualmente el iniciador, no se añaden hasta después de esto.

Cuando se emplea un iniciador que tiene una cierta solubilidad en agua y posee un poder oxidante con respecto a los iones bromuro y yoduro, como por ejemplo el peróxido-carbonato de dietilo, también se prefiere poner las superficies internas del reactor en contacto con una disolución acuosa que contiene los iones bromuro o yoduro, antes de introducir el iniciador en el reactor. Preferiblemente, la introducción se realiza, no sólo después de la de los iones bromuro o yoduro, sino también después de la de los

monómeros.

5 Ha de entenderse que se puede introducir también simplemente los iones bromuro o yoduro en la dispersión acuosa en cualquier momento de la polimerización. Sin embargo, como es natural, este modo de trabajar es menos eficaz que el primero, y sobre todo que el segundo descrito antes.

10 Cuando se trabaja por un procedimiento continuo, no hay otra posibilidad, salvo en la puesta en marcha, que introducir los iones bromuro o yoduro directamente en la fase acuosa del medio de polimerización, continua o periódicamente en el curso de la polimerización. En este caso, se empleen preferiblemente iniciadores poco solubles en agua o no reducibles por los iones bromuro o yoduro.

15 Las cantidades de iones bromuro o yoduro a emplear pueden variar en gran medida, especialmente en función de la naturaleza de los monómeros y también de las condiciones de polimerización y del estado de las superficies del reactor empleado. Las cantidades óptimas pueden determinarse fácilmente por vía experimental.

20 En todos los casos, las cantidades totales empleadas son, preferiblemente, suficientes para permitir un recubrimiento lo más completo posible de las superficies internas del reactor por adsorción de iones bromuro o yoduro. En general, las cantidades a emplear son superiores a alrededor de 1 mg de iones bromuro o yoduro por m^2 de superficie interna. En el caso de emplear iones yoduro, se obtiene un recubrimiento máximo de las superficies de acero para una cantidad de iones de $5 \text{ mg}/m^2$ aproximadamente.

30 Cuando se emplean las variantes de realización en las que los iones bromuro o yoduro se introducen directa-

mente en la fase acuosa del medio de polimerización, se emplean en general cantidades de iones bromuro o yoduro superiores a 1 ppm con relación al agua. Preferiblemente se emplean cantidades superiores a 5 ppm, obteniéndose los mejores resultados para cantidades superiores a 10 ppm.

5 Cuando se efectúa un enjuagado del reactor con una disolución acuosa de iones bromuro o yoduro, como se ha descrito antes, es ventajoso que la disolución contenga las mismas cantidades de iones que las definidas en el párrafo anterior.

10 En principio, no hay límites superiores para las cantidades de iones bromuro o yoduro a emplear. En la práctica, sin embargo, pueden surgir ciertos problemas cuando los contenidos de iones bromuro o yoduro de la fase acuosa son demasiado elevados en el curso de la polimerización.

15 En particular, se observa a veces una degradación de la coloración de los polímeros o incluso el consumo de iniciadores dotados de un poder oxidante con relación a los iones bromuro o yoduro. Es por ésto por lo que, en la práctica, raramente se sobrepasa durante la polimerización un contenido de iones bromuro o yoduro de 1000 ppm con relación al agua. Lo más frecuente es que no se exceda de un contenido de 200 ppm y, ordinariamente, basta un contenido de 100 ppm.

20 Ha de entenderse finalmente que, para elegir las cantidades a añadir a la fase acuosa del medio de polimerización, se tienen en cuenta los iones bromuro o yoduro fijados en un enjuagado anterior o incluso procedentes de polimerizaciones anteriores.

30 Cuando se empieza a emplear el procedimiento según la

invención en un reactor determinado, es deseable efectuar previamente una limpieza particularmente cuidadosa de las superficies internas. Para hacerlo, se pueden emplear di solventes particularmente eficaces de los polímeros que
5 forman las costras, una pirólisis de las paredes a altas temperaturas, un decapado o incluso un pulido.

La eficacia del procedimiento según la invención es notable. Así, cuando se aplica a la polimerización en sus
10 pensión acuosa de cloruro de vinilo con intervención de peroxidicarbonato de dietilo, empleando aproximadamente 10 mg de yoduro de potasio por kg de agua, se pueden efectuar varias decenas de polimerizaciones sucesivas sin que sea necesario limpiar manualmente el reactor. Además, la
15 reacción de polimerización no es perturbada en absoluto por la presencia del yoduro de potasio, y las condiciones de trabajo no deben modificarse en modo alguno para tener en cuenta este hecho. Finalmente, no sólo los polímeros obtenidos no presentan ningún defecto, sino que están exen-
tos de cualquier contaminación.

20 La invención se ilustra por medio de los ejemplos que siguen, que no sirven para limitarla en modo alguno.

Ejemplo 1

25 Se emplea un reactor de laboratorio de acero inoxidable, de una capacidad de 3 litros, provisto de un agitador de paletas. El reactor se limpia por lavado por medio de tetrahidrofuranó, seguido de una pirólisis de los residuos, realizada por calentamiento a 400°C durante 30 minutos.
30 El reactor se decapa después por medio de un baño fluoronítrico. Finalmente se enjuaga varias veces con agua desmi-

neralizada.

5 El reactor se enjuaga por medio de una disolución acuosa de yoduro de potasio que contiene 6,6 mg/litro. Después, se introducen sucesivamente en el reactor 1545 g de agua desmineralizada a la que se han añadido 10 mg de yoduro de potasio y 1,65 g de poli(alcohol vinílico). Se pone en marcha la agitación. Después se hace dos veces el vacío en el reactor (a 100 mm de mercurio absolutos), y, entre las dos, se hace un barrido del autoclave con nitrógeno técnico (presión de 1360 mm de mercurio absolutos). Se introducen después 1030 g de cloruro de vinilo y después 310 mg de peroxidicarbonato de dietilo. Se calienta después hasta 61°C a una velocidad de 1°C por minuto, y se mantiene el medio de polimerización a esta temperatura.

10 Cuando la presión en el reactor ha descendido hasta 3,5 kg/cm² absolutos, se detiene la polimerización (corte de monómero), se enfría y se recoge el polímero por escurrido seguido de secado.

15 Una inspección de las superficies internas del reactor muestra que no hay ninguna incrustación. El polímero obtenido es perfectamente blanco.

Ejemplo 2 R

Este ejemplo se da como comparación.

25 Se opera como en el ejemplo 1, salvo en que no se enjuaga en reactor con una disolución acuosa de yoduro de potasio, y no se introduce yoduro de potasio en el agua de polimerización.

30 La inspección del reactor después de la polimerización muestra que la superficie interna de la cuba está re

5 cubierta de una película de polímero adherente, que hay polímero adherente fijado sobre el eje del agitador, que el techo del reactor tiene también polímero adherente, y que las conducciones que salen del techo del reactor están parcialmente obturadas con polímero adherente.

Ejemplo 3

10 Se opera como en el ejemplo 1, salvo que la disolución de enjuagado contiene 0,66 mg de yoduro de potasio por litro de agua, y se añade 1 mg de yoduro de potasio al agua de polimerización.

Se observa una incrustación muy leve de las superficies internas del reactor.

15 Este ejemplo demuestra que una dosis muy baja de yoduro de potasio basta ya para reducir mucho la incrustación.

Ejemplo 4

20 Se trabaja como en el ejemplo 1, salvo que la disolución de enjuagado contiene 66 mg de yoduro de potasio por litro de agua, y se añaden 100 mg de yoduro de potasio al agua de polimerización.

25 No se observa ninguna incrustación de las superficies interiores del reactor. Sin embargo, la velocidad de polimerización se reduce ligeramente con relación a la del ejemplo 1.

Este ejemplo muestra que unas dosis muy altas de yoduro de potasio causan un consumo de peroxidicarbonato de dietilo (soluble en agua y oxidante para el yoduro).

Ejemplo 5

Se procede como en el ejemplo 1, salvo que se enjuaga el reactor con una disolución que contiene 660 mg de yoduro de potasio por litro, y no se añade yoduro de potasio al agua de polimerización.

La incrustación observada es despreciable; hay una ligera película adherente en el eje del agitador, y algunos granos de polímero pegados a la pared.

Este ejemplo muestra que un enjuague previo por medio de una disolución acuosa de yoduro de potasio basta ya para reducir mucho la incrustación.

Ejemplo 6

Se procede como en el ejemplo 1, salvo que no se enjuaga el reactor con una disolución de yoduro de potasio, sino que se hace funcionar la agitación durante 15 minutos después de introducir los 1545 g de agua desmineralizada y 10 mg de yoduro de potasio. Además, se emplea como iniciador peroxidicarbonato de 4-terc-butilciclohexilo.

No se observa ninguna incrustación.

Ejemplo 7

Se procede como en el ejemplo 1, salvo que se enjuaga el reactor con una disolución de 1000 mg de yoduro de potasio por litro de agua y se añaden 1030 mg de yoduro de potasio al agua de polimerización. Además se emplea como iniciador peroxidicarbonato de dicetilo en cantidad de 1030 mg.

No se observa ninguna incrustación.

Este ejemplo muestra que se pueden emplear dosis más

fuertes de yoduro de potasio cuando se emplean iniciadores insolubles en agua.

Ejemplo 8

5 Se procede como en el ejemplo 7, salvo que se emplea como iniciador azo-bis-valero-nitrilo en cantidad de 515 mg.

 No se observa ninguna incrustación.

10 Este ejemplo muestra que pueden emplearse dosis más elevadas de yoduro de potasio cuando se emplea un iniciador no oxidante para el yoduro.

Ejemplo 9

15 Se procede como en el ejemplo 1, salvo que se enjuaga el reactor con una disolución de 10 mg de yoduro de sodio por litro de agua desmineralizada, y se añaden 15 mg de yoduro de sodio al agua de polimerización.

20 Se observa una incrustación muy ligera limitada a indicios de polímero que se adhieren a la parte superior de la pared de la cuba.

Ejemplo 10

25 Se procede como en el ejemplo 1, salvo que se enjuaga el reactor con una disolución de 10 mg de bromuro de potasio por litro de agua desmineralizada y se añaden 15 mg de bromuro de potasio al agua de polimerización.

30 Se observan indicios de polímero que constituyen una incrustación ligera de las superficies internas del reactor.

Ejemplo 11

Este ejemplo se refiere a la homopolimerización de cloruro de vinilo en dispersión acuosa homogeneizada.

5 En un autoclave de mezclado se introduce sucesivamente 1500 g de agua desmineralizada a la que se han añadido 10 mg de yoduro de potasio, 10 g de dodecilbencenosulfonato de sodio y 2 g de peróxido de lauroilo. Después se hace dos veces el vacío en el reactor de mezclado (a 100 mm de mercurio absolutos), y, entre ambas, se barre el reactor con nitrógeno técnico (presión, alrededor de 1360 mm de mercurio absolutos). Se introducen después 1000 g de cloruro de vinilo y se agita durante 15 minutos para obtener una mezcla homogénea. Esta mezcla se emulsiona después mecánicamente con ayuda de un homogeneizador, y se lleva a un autoclave de polimerización de una capacidad de tres litros, provisto de un sistema de agitación, y previamente limpiado, lavado, y después enjuagado con una disolución acuosa de yoduro de potasio según lo descrito en el ejemplo 1.

15 La temperatura de la dispersión acuosa homogeneizada se lleva a 55°C. Al cabo de 12 horas de reacción, se detiene la polimerización (corte del monómero), se enfría y se recoge el polímero.

20 Una inspección de las superficies interiores del reactor de polimerización muestra que no ha habido más que una ligera incrustación. Se rascan las costras y se pesan: la incrustación alcanza el 0,05% en peso con respecto al cloruro de vinilo monómero.

25
30

Ejemplo 12 R

Este ejemplo se da como comparación. Es igual en todos los aspectos que el ejemplo 11, salvo en que no se enjuaga el reactor de polimerización con una disolución acuosa de yoduro de potasio, y no se introduce yoduro de potasio en el agua de polimerización.

La inspección del reactor de polimerización muestra una incrustación mucho más importante, y en todas las partes del reactor. Se rascan las costras y se pesan: la incrustación alcanza un valor de 1,5% en peso con respecto al cloruro de vinilo empleado.

Ejemplo 13 R

Este ejemplo se da como comparación.

Se procede como en el ejemplo 6, salvo en que se efectúa un primer enjuague del reactor con una disolución de 100 g de sulfocianuro de potasio por litro de agua desmineralizada, seguido de un segundo enjuague por medio de una disolución de 6,5 mg de sulfocianuro por litro, y se añaden 10 mg de sulfocianuro de potasio al agua de polimerización.

Se observa una incrustación importante de las superficies internas del reactor: la parte superior de la cuba y el techo están recubiertos de una película adherente de polímero.

Este ejemplo muestra que el sulfocianuro de potasio es un inhibidor de incrustación mucho menos bueno que los empleados según la presente invención.

Ejemplo 14 R

Este ejemplo se da como comparación.

5 Se procede como en el ejemplo 6, salvo en que se realiza un primer enjuague del reactor con una disolución de 6,5 mg de nitrito de sodio por litro de agua desmineralizada, y se añade una cantidad de 10 mg de nitrito de sodio al agua de polimerización.

10 Se observa una incrustación importante de las superficies internas del reactor: las paredes de la cuba están recubiertas de indicios importantes de polímero, y el techo de la cuba, la parte superior de las paredes y el agitador están revestidas con una costra importante.

15 Este ejemplo muestra que el nitrito es un anión cuya acción inhibitoria de la incrustación es mucho menos buena que la de los aniones empleados según la presente invención.

20

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

30 1ª.- Un procedimiento de polimerización en dispersión acuosa de monómeros vinílicos halogenados, con intervención

de iniciadores de polimerización por radicales y en presencia de un inhibidor de incrustación, caracterizado porque el inhibidor de incrustación se elige entre los iones bromuro y yoduro.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el inhibidor de incrustación está constituido por iones yoduro.

 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el inhibidor de incrustación se obtiene a partir de un compuesto soluble en agua y que se disocia en ella dando iones bromuro o yoduro.

10 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el inhibidor de incrustación se obtiene a partir de una sal soluble en agua y que se disocia en ella dando iones bromuro y yoduro y cationes.

15 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el inhibidor de incrustación se obtiene a partir de una sal alcalina o alcalinotérrea soluble en agua y que se disocia en ella para dar iones bromuro y yoduro y cationes cuyo campo iónico es superior a 0,6.

20 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la sal se elige entre los yoduros y bromuros de sodio, de potasio, de litio, de calcio y de magnesio.

25 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque la sal se elige entre yoduros y bromuros de sodio, de potasio y de litio.

 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque la sal es yoduro de potasio.

30 9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque se ponen en contac

to las superficies interiores del reactor con una disolución acuosa que contiene el inhibidor de incrustación antes de cargarlo para la polimerización.

5 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque se añade el inhibidor de incrustación al agua empleada para constituir la fase acuosa durante la polimerización.

10 11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque se emplea una cantidad de inhibidor de incrustación superior a 1 mg de iones bromuro o yoduro por m² de superficie interna del reactor.

15 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque la fase acuosa presente en la polimerización contiene una cantidad de inhibidor de incrustación superior a 1 ppm de iones bromuro o yoduro con relación al agua.

20 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, caracterizado porque la cantidad es superior a 5 ppm.

14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, caracterizado porque la cantidad está comprendida entre 10 y 100 ppm.

25 15ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque se emplea una polimerización en suspensión acuosa.

16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, caracterizado porque se emplea como iniciador un peróxido carbonato de dialcoholo cuyos radicales alcoholo contienen hasta 5 átomos de carbono.

30 17ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivin

dicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque se emplea una polimerización en dispersión acuosa homogeneizada.

5 18ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª, caracterizado porque se aplica a la polimerización de cloruro de vinilo.

19ª.- "UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN DISPERSION ACUOSA DE MONOMEROS VINILICOS HALOGENADOS".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de veintidós hojas escritas a máquina por una sola cara.

MADRID; 12. AGO. 1976

P. A.

15 Alberto de Elizalde

Por Patent.



20

25

30