



ESPAÑA

CONCEDIDA
31 ENE. 1978

(11) NUMERO	450.878	(10) A1
(21) FECHA DE PRESENTACION	26 Agosto 1976	

450878

PATENTE DE INVENCION

A1 450.878 780401 C 08 F 2/00

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 11070/73 (32) FECHA 26 Agosto 1975 (33) PAIS SUIZA		
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C 08 F	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA POLIMERIZACION DE MONOMEROS NO SATURADOS α -ETILENICAMENTE EN MEDIOS ACUOSOS"		
(71) SOLICITANTE (S) HOCHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana		
(72) 1) Hermann Scheibler 3) Christoph Heinze Han cedido sus derechos a 2) Dr. Kasimir Ruchlak 4) Horst Wolff la solicitante (Ley alemana de 25-7-57)		
(73) TITULAR (ES) La misma solicitante		
(74) REPRESENTANTE D. PABLO AGUDO OBREGON		

**POOR
QUALITY**

"PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA POLIMERIZACION DE MONOMEROS NO SATURADOS α -ETILENICAMENTE EN MEDIOS ACUOSOS.

Memoria Descriptiva

Objeto de la invención es un procedimiento y un dispositivo para la polimerización de monómeros no saturados α -etilénicamente en medios acuosos, en recipientes con superficie interior eléctricamente conductora, estando aisladas eléctricamente zonas parciales de la superficie interior cubiertas de líquido respecto a las demás zonas de la superficie y estando unidas a éstas en forma conductora a través de una fuente exterior de corriente.

En la polimerización de monómeros no saturados α -etilénicamente en medios acuosos, que contribuye a la formación de productos que son insolubles en el medio de reacción, se presentan frecuentemente capas de los productos de reacción en las superficies de las paredes del reactor. Esta formación de capas puede contribuir a la formación de múltiples perturbaciones en la realización de la reacción y en la calidad de los productos preparados. Las perturbaciones que se presentan en la realización de la reacción consisten principalmente en que después de cierto tiempo de reacción no es posible sino una mala evacuación del calor de reacción. Además el desprendimiento o

20 exfoliación de una capa ya formada durante el proceso de poli-
merización puede contribuir a la formación de impurezas en el
polimerizado. Estos productos impurificados han provocado mu-
chas veces dificultades en la reelaboración (por ejemplo en uni-
dades moldes) y una disminución de la calidad de los produc-
25 tos fabricados a causa de defectos de homogeneidad, por ejemplo
las conocidas puntillas. Por esta razón es necesario limpiar de
vez en cuando eliminando las capas del reactor de polimeriza-
ción. Para esta limpieza se conocen ciertamente aparatos de lim-
pieza mecánica de tipo automático, pero éstos no siempre condu-
30 can a la obtención del resultado deseado, de manera que en espe-
cial tratándose de capas fijas, hay que limpiar a mano la calde-
ra. Esta operación requiere mucho tiempo y produce gastos. Al
volver a iniciarse nuevamente la polimerización después de la
limpieza con frecuencia se fabrica un producto de menor calidad
35 durante un tiempo más o menos prolongado. Hay que añadir a todo
esto el hecho de que al regular una polimerización con monome-
ros fisiológicamente peligrosos hay que tomar precauciones espe-
ciales para la protección contra emisiones perjudiciales a la
atmósfera. Todas estas dificultades hacen deseable poder efec-
40 tuar polimerizaciones durante todo el tiempo posible sin que se
produzcan capas en las paredes.

 Para evitar la formación de capas en las paredes se
conoce ya toda una serie de procedimientos. Frecuentemente estos
procedimientos tienen la finalidad de demorar o detener la forma

45 ción de capas mediante la aplicación de determinadas recetas o
aditivos de polimerización a los baños. Todos estos procedimientos
50 tienen el inconveniente de que hay que recurrir a estos aditi-
tivos al configurar la receta, los productos fabricados no se
pueden graduar muchas veces de forma óptima para las aplicacio-
nes previstas, y se perjudica la inocuidad fisiológica de los
productos fabricados por lo menos algunas veces. Asimismo estos
aditivos causan la mayor parte de las veces un encarecimiento
de los gastos de material.

Además de éstos se conocen procedimientos para evi-
55 tor la formación de capas mediante el recubrimiento de las pa-
redes internas del reactor. Estos métodos sólo son eficaces mu-
chas veces en casos de aplicación específicos, en otras polime-
rificaciones sólo producen un efecto poco considerable o fraca-
san totalmente. Si se trata de recubrimientos bastante espesos
60 se dificulta el paso del calor del baño de polimerización a la
pared de la caldera y por tanto un procedimiento utilizado con
frecuencia para graduar la temperatura de los preparados de po-
limerización.

Se conoce además rascer mecánicamente las capas for-
65 madas en las paredes durante la polimerización y mantener así
libre la pared del recipiente. Este procedimiento presupone la
presencia de suplementos relativamente costosos en el recipien-
te de polimerización, los cuales por su parte no están protegi-
dos contra la formación de capas, por consiguiente deben lim -

70 piarse de vez en cuando, lo que hace necesarios períodos de pa-
rada no deseados. Además se mezcla la capa rascada, la mayor
parte de las veces de partículas gruesas con el polimerizado
de partículas fines obtenido del baño e impurifica éste, lo
75 que por ejemplo en la reelaboración termoplástica de los poli-
merizados puede provocar perturbaciones de fluencia y la temi-
da formación de puntillas.

Recientemente se han dado a conocer procedimientos
que evitan una gran parte de los inconvenientes señalados ante-
riormente. En el caso de este procedimiento el baño de polime-
80 rización se pone en contacto con un electrodo y entre éste elec-
trodo y la pared así como entre los suplementos montados en el
recipiente de polimerización se produce una diferencia de poten-
cial eléctrico. Uno de estos procedimientos emplea como electro-
do un material menos noble (por ejemplo aluminio, cinc, magne-
85 sio) que la pared del recipiente de polimerización (hierro).
Mediante el cortocircuitamiento del electrodo con la pared se
produce un elemento eléctrico, que provoca un flujo de corrien-
te a través del baño de polimerización y la precipitación de
hidrógeno en la pared del recipiente. Este procedimiento des-
90 crito para la preparación de polímeros de acrilnitrilo tiene
el inconveniente de que el electrodo que se disuelve, construí-
do con material menos noble, envía constantemente iones metáli-
cos al baño de polimerización que impurifican éste y al polime-
ro obtenido posteriormente de aquél. En la reelaboración de un

95 polimero de esta clase las trazas de metal contenidas pueden
provocar precipitaciones indeseadas que perjudicarán la trans-
parencia del producto obtenido y la posibilidad de elaboración
del polímero. Asimismo puede producirse como consecuencia el
empeoramiento de la termoestabilidad.

100 Un segundo procedimiento de esta clase emplea un elec-
trodo de inmersión, que está aislado eléctricamente respecto a
la pared del recipiente y está unido a éste por medio de una
fuente externa de corriente, conectándose el electrodo como
ánodo. Un procedimiento, el tercero, especialmente adecuado pa-
105 ra la polimerización por suspensión del vinilcloruro funciona
de manera similar al procedimiento señalado anteriormente, só-
lo que el electrodo se conecta como cátodo y la pared del reci-
piente como ánodo.

 Estos tres procedimientos eléctricos para evitar la
110 formación de capas tienen el inconveniente común de que el elec-
trodo de inmersión es un montaje adicional en el recipiente de
polimerización, que estorba, especialmente si, para lograr una
distribución de corriente homogénea en el baño, deben emplear-
se varios electrodos o electrodos de una extensión espacial re-
115 lativamente grande. Debido a esto se puede perjudicar por ejem-
plo la mezcla homogénea del baño de polimerización y por tanto
la homogeneidad del producto preparado. Una colocación mecáni-
camente estable de los electrodos en el recipiente crea frecuen-
tamente dificultades, especialmente si se agita de forma inten-

120 es el baño de polimerización. Debido a la agitación pueden entrar en vibración los electrodos.

En principio muchas veces no es posible el empleo de materiales aislantes frágiles mecánicamente, y químicamente estables, como por ejemplo el vidrio. Si, lo que sucede algunas veces en la polimerización, debido a un proceso de reacción incontrolado o imprevisto se forman grandes grumos, se puede producir un acumulamiento de estos grumos en el electrodo, lo que contribuye a que éste se rompa y en este caso perjudique posiblemente otros suplementos montados en el recipiente, como por ejemplo el agitador. En algunas recetas de polimerización puede suceder que concretamente la pared del recipiente esté libre de capas, pero que el electrodo se vaya cubriendo poco a poco de una capa, que, al alcanzar determinado espesor, debe retirarse. En los procedimientos conocidos esta operación es relativamente prolija, teniendo en cuenta especialmente que no se puede emplear la mayor parte de las veces agua a presión, pues en este caso existe el peligro de que se rompa el electrodo.

140 Es función de la invención facilitar un procedimiento que no presente los inconvenientes descritos anteriormente.

Esto se consigue mediante un procedimiento para la polimerización de monómeros no saturados α -olefínicamente en medios acuosos en presencia de catalizadores así como otras sustancias auxiliares de la polimerización en recipientes que

145 contienen una superficie interior eléctricamente conductora y
eventualmente suplementos montados, estando unidos eléctrica -
mente esta superficie interior, eléctricamente conductora, y
los suplementos montados, a través de una fuente de corriente
150 exterior, por lo menos a un electrodo insoluble, que se encuentra
en el medio líquido del sistema de polimerización, aislado
eléctricamente de la pared del recipiente y de los suplementos
montados, que se caracteriza por el hecho de que como electro-
do insoluble se emplea por lo menos una zona parcial de la su-
perficie interior del recipiente y/o de los suplementos monta-
155 dos, que está dispuesto aisladamente desde el punto de vista
eléctrico respecto a las restantes zonas de la superficie y está
cubierta por lo menos en parte, preferentemente en su tota-
lidad de líquido.

El número de las zonas parciales dispuestas aislada-
160 mente y que sirven de electrodo está limitado por la superficie
interior del recipiente de polimerización de que se dispone y
por la superficie exterior de los suplementos montados así como
por consideraciones económicas. Ventajosamente están previstas
2 a 24 zonas parciales, dispuestas aisladamente respecto a las
165 demás zonas de la superficie. Resultados parcialmente buenos se
obtienen con 3 a 12 zonas parciales dispuestas aisladamente.
Las zonas parciales que sirven de electrodos deben estar cubiertas
por lo menos en parte con el medio acuoso, en el que se
efectúa la polimerización, pues de lo contrario no se produce

170 el efecto del procedimiento conforme a la invención, pero pue-
de bastar también que una segunda fase no acuosa suficientemen-
te conductora desde el punto de vista eléctrico, que por su par-
te está unida a la fase acuosa, cubra las zonas parciales aisladas.
175 Ventajas estas zonas parciales están cubiertas to-
talmente de líquido, pues en la superficie límite entre el lí-
quido y la fase gaseosa existe un peligro grande para la forma-
ción de depósitos o sedimentos conductores, que hacen puente a
través de la capa aislante y con ello eliminan la diferencia
de potencial eléctrico, producido por la fuente de corriente
180 exterior, entre la zona parcial y la superficie restante.

La corriente eléctrica que a causa de esta diferen-
cia de potencial fluye a través del medio de polimerización pue-
de fluctuar en función de la clase de polimerización aplicada
y de los monómeros y sustancias auxiliares utilizados para
185 ello. Esta fluctuación puede darse dentro de amplios límites.
Buenos resultados se obtienen en general con densidades de co-
rriente del margen de 5 a 3.000, especialmente de 20 a 800 mA/
m² de la superficie que ha de mantenerse libre del revestimien-
to en las zonas parciales aisladas. La densidad de corriente
190 obtenida depende, además de la tensión de la fuente de corrien-
te aplicada, de la clase de caldera así como del medio ambien-
te de la reacción o de la clase y cantidad de las sustancias
añadidas para mejorar la conductibilidad, como por ejemplo sa-
les, que pueden adicionarse por ejemplo como sustancias tam -

195 pón. En diversas clases de polimerización puede ser conveniente elegir en la fase inicial de la polimerización, si existe en ella la mayor tendencia a la formación de capas, una densidad de corriente más elevada y pasar a continuación en la fase posterior a valores inferiores. La magnitud óptima correspondiente de la tensión exterior que se va a aplicar se puede averiguar mediante sencillos ensayos previos. Esta densidad está limitada hacia arriba por el hecho de que hay que evitar en cuanto se pueda la disolución anódica de la pared del recipiente o de los suplementos montados así como de las zonas parciales aisladas que sirven de electrodos. Estos valores límites superiores de la tensión son diferentes según sea la naturaleza de la superficie del recipiente y del líquido de polimerización.

205
210
215
Igualmente hay que elegir de tal manera el medio de la reacción que respecto a la polimerización en las mismas condiciones pero sin paso de corriente, no tenga lugar una disolución anódica importante de las paredes del recipiente y de los suplementos montados. El concepto "ninguna descomposición anódica importante" debe abarcar en este caso tanto los casos en los que en comparación con el procedimiento conocido sin corriente prácticamente no tiene lugar descomposición mayor, así como aquéllos otros en los que ésta es 5 o hasta 10 veces superior, debiéndose tener en cuenta en este caso que en la polimerización conocida sin paso de corriente, junto a cierta descom

220 posición inevitable de la pared del reactor siempre se produ-
cen pérdidas del material del recipiente con la frecuente eli-
minación de los recubrimientos de la pared, que eventualmente
son considerablemente superiores al valor límite superior. Even-
225 tualmente este valor límite puede encontrarse muy por encima
del señalado anteriormente, si las ventajas según la invención
justifican en determinados casos un desgaste superior del reci-
piente.

La polimerización puede efectuarse con valores pH del
baño inicial comprendidos entre 2 y 12, preferentemente entre
230 3 y 10 y de manera especialmente preferida entre 5 y 8. Para
la graduación del valor pH pueden servir ácidos y bases como
por ejemplo ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido carboxílico
como ácido acético; ácido clorhídrico, ácido sulfúrico; hidró-
xidos alcalinos o amoníaco, recomendándose la utilización de
235 un recipiente chapeado de un metal noble si se emplean medios
agresivos como cloruro de hidrógeno o ácido sulfúrico. Convenien-
temente se añaden sustancias tampón para la graduación del va-
lor pH, como por ejemplo acetato alcalino, citrato alcalino,
dihidrogenfosfato alcalino, hidrogenfosfato alcalino o bicarbo-
240 nato alcalino.

Si la conductibilidad del medio de polimerización no
es suficientemente elevada para alcanzar una densidad de corrien-
te suficiente, se podrán emplear eventualmente sustancias que
mejoran la conductibilidad, como por ejemplo sales solubles en

245 agua, especialmente sales neutras, además de las sales menciona-
das ya anteriormente que sirven de sustancias tampón. Por ejem-
plo son adecuadas; sulfatos alcalinos neutros, cloruros alcali-
nos neutros y nitratos alcalinos neutros.

250 Si debido al paso de la corriente a través del baño
de la polimerización se produjeran reacciones secundarias no de-
seadas, se podrán evitar éstas mediante la elección de una den-
sidad de corriente menor, así como también mediante otras modi-
ficaciones de las condiciones de la reacción, como especialmen-
te la concentración del baño.

255 Para la realización del procedimiento conforme a la
invención se utilizará convenientemente corriente continua, ri-
giéndose por la clase de polimerización y los monómeros emplea-
dos para saber si se conectarán ventajosamente las zonas par-
ciales aisladas empleadas como electrodos o las restantes super-
260 ficies como ánodo. Por ejemplo en la obtención de polimeriza-
dos de acrilnitrilo se conectan ventajosamente como ánodo las
zonas parciales aisladas que sirven de electrodo, mientras en
la polimerización por suspensión del cloruro de vinilo se co-
nectan ventajosamente en cambio las restantes superficies como
265 ánodo y las zonas parciales aisladas como cátodo.

Bajo determinadas condiciones, por ejemplo en la po-
limerización por emulsión del cloruro de vinilo, puede suceder
que las zonas parciales aisladas se recubran con el tiempo con
una capa de polimerizado. En estos casos se elige ventajosamen-

270 te un recipiente de reacción con varias zonas parciales aisla-
das, presentando solo una parte, preferentemente la mitad de
todas las zonas parciales (a) aisladas una diferencia de poten-
cial eléctrico, mediante la aplicación de una fuente de corrien-
te exterior, respecto a las restantes zonas superficiales y es-
275 tando cortocircuitadas las demás zonas parciales aisladas (b)
con las restantes zonas superficiales, intercambiándose después
de cierto tiempo mediante la conmutación correspondiente las
zonas parciales (b) con las zonas parciales (a) en su totali-
dad o parcialmente. Eventualmente este proceso puede repetirse
280 varias veces. Gracias a esto se consigue que siempre se pueda
disponer de un número suficiente de zonas parciales sin recu-
brimiento de capas y que sirven de electrodos.

Si no bastara el procedimiento descrito anteriormen-
te, para eliminar este recubrimiento o capas a las zonas par-
285 ciales provistas de éstas y que sirven de electrodo, en ese ca-
so en una variante del procedimiento descrito anteriormente:
las zonas parciales (b) recubiertas no se cortocircuitan con
las restantes zonas superficiales, sino que se unen con ellas
por medio de una segunda fuente de corriente, que produzca pre-
ferentemente una reducida diferencia de potencial menor y con
290 signo contrario que la fuente de corriente que une las zonas
parciales (a) con las restantes zonas superficiales, intercam-
biándose total o parcialmente mediante la conmutación corres-
pondiente al cabo de cierto tiempo las zonas parciales (b) con

295 las zonas parciales (a). Gracias a la diferencia adicional de potencia se obtiene un efecto mayor de limpieza.

El procedimiento conforme a la invención es adecuado para la polimerización por injertos, homopolimerización y copolimerización de monómeros no saturados α -etilénicamente iniciada con catalizadores radicales, por ejemplo de uno o de varios de los siguientes monómeros: éster vinílico de ácidos carboxílicos de cadena recta o ramificados con 2 a 20, preferentemente 2 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, vinil-2-etil-hexanoato, fumarato de vinilo, estearato de vinilo; éster vinílico como vinilmetiléter; ácidos monocarboxílicos no saturados como ácido crotonico, acrílico y metacrílico y sus ésteres con alcoholes con 1 a 10 átomos de carbono, como el éster metílico, butílico y octílico; acrilnitrilo; ácidos dicarboxílicos como el ácido maleico, fumárico e itacónico, sus anhídridos, ésteres con 1 a 10 átomos de carbono y sus imidas eventualmente N-sustituidas; vinilmonómeros aromáticos como el estireno y estirenos sustituidos como α -metilestireno; vinilhalogenuros como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo. Como componentes a modo de injerto o de copolimerización son adecuados además de los monómeros mencionados anteriormente; α -olefinas como etileno, propileno, butadieno. El procedimiento es especialmente adecuado para la preparación de homopolimerizados, copolimerizados y polimerizados de injertos del cloruro de vinilo y del

300

305

310

315

320 acrilnitrilo. Como comonomeros o monomeros sirven en este caso preferentemente los monomeros señalados anteriormente.

Se pueden emplear comonomeros en cantidades de 0,5 a 50 % de peso, preferentemente 1 a 20 % de peso; componentes de injertos en cantidades de 0,5 a 30 % de peso, preferentemente 1 a 15 % de peso, en cada caso en relación con la cantidad total de monomeros utilizada.

Como catalizadores de formación de radical se utilizan 0,001 a 3 % de peso, preferentemente 0,01 a 0,3 % de peso, en relación con monomeros, por ejemplo de los compuestos siguientes. Diaril-diacil-peroxidos, como diacetilperóxido, acetilbenzoilperóxido, dilauroilperóxido, dibenzilperóxido, bis-2,4-diclorobencil peróxido, bis-2-metil-benzoil-peróxido; dialcoholperóxidos como diterciar-butilperóxido; perésteres como terciar-butil-percarbonato; terciar-butilperacetato, terciar-butilperoctoato, terciar-butilperpivalato; dialcoholperoxidicarbonatos como diisopropilperoxibicarbonato, dietilhexilperoxibicarbonato, dicitclohexilperoxibicarbonato, dietilciclohexilperoxibidicarbonato; anhídridos mixtos de sulfoperácidos orgánicos y ácidos orgánicos como acetilciclohexilsulfonilperóxido; compuestos azoicos conocidos como catalizadores de polimerización como nitrilo de ácido azodisobutírico, además persulfatos como persulfato potásico, sódico o persulfato amónico, peróxido de hidrógeno, terciarbutilhidroperóxido o otros peróxidos solubles en agua así como combinaciones de diversos catalizadores,

345 pudiéndose utilizar catalizadores periódicos asimismo en presencia de 0,01 a 1 % de peso, en relación con monómeros, de una o varias sustancias reductoras que son adecuadas para la constitución de un sistema de catalizadores Redox, como por ejemplo sulfitos, bisulfitos, ditionitas, tiosulfatos, aldehido-sulfoxilatos, por ejemplo formaldehidosulfoxilato. Eventualmente la polimerización se puede efectuar en presencia de 0,05 a 10 ppm, en relación con metal por monómero, de sales metálicas solubles, por ejemplo de cobre, plata, hierro o cromo.

355 Además la polimerización puede tener lugar en presencia de 0,01 a 1 % de peso, preferentemente 0,05 a 0,3 % de peso, en relación con monómeros, de uno o varios coloides protectores, como por ejemplo alcohol polivinílico, que contiene eventualmente hasta el 40 % mol de grupos acetilos, derivados celulósicos, como metilcelulosa soluble en agua, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa así como gelatina, además polimerizados mixtos de ácido maleico o sus semiésteres y estirenos, trifosfato cálcico, hidróxido de magnesio etc entre otros coloides protectores.

365 Además la polimerización puede efectuarse en presencia de 0,01 a 5 % de peso, en relación con monómeros, de uno o varios emulsionantes, pudiéndose utilizar asimismo los emulsionantes en combinación con los coloides protectores mencionados anteriormente. Como emulsionantes pueden emplearse los aniónicos, catiónicos así como preferentemente los anfóteros y

370 no ionógenos. Por ejemplo como emulsionantes aniónicos son ade-
cuados sales alcalinas, alcalinotérreas, amónicas de ácidos gra-
sos como del ácido laurílico, palmítico o esteárico, de semies-
teres, ésteres de ácido sulfúrico y alcoholes grasos, de áci-
dos parafinsulfónicos, de ácidos alquiarfílicos como ácido dode-
cilbenzóico o dibutilnaftalinsulfónico, de éster dialquílico
375 del ácido sulfosuccínico así como sales alcalinas y amónicas
de ácidos grasos que contienen grupos epoxídicos, como ácido
apoxiesteárico, de productos de transformación de perácidos,
por ejemplo ácido peracético con ácidos grasos no saturados co-
380 mo ácido oleico o linólico o de oxiaácidos grasos no saturados
como el ácido rizinólico. Como emulsionantes de actividad ca-
tiónica son adecuados por ejemplo sales de alcoholpiridinio co-
mo el laurilpiridiniohidrocloruro, además las sales alcoholamó-
nicas, como el oxetildodecilaamoniocloruro. Como emulsionantes
385 anfóteros o no ionógenos son idóneos por ejemplo: alcoholbetai-
nas, como dedecilbetaina, ésteres de ácidos parcialmente grasos
y alcoholes plurivalentes como el glicerimonosteárate, sorbit-
monolaurato, el sorbitoleato o sorbitpalmitato, polioxietiléné-
ter de alcoholes grasos o compuestos hidroxílicos aromáticos; po-
390 lioxietilénéster de ácidos grasos así como productos de conden-
sación de polipropilenoóxido-polietilenoóxido.

Junto a catalizadores, eventualmente coloides protec-
tores y/o emulsionantes se puede efectuar la polimerización en
presencia de sustancias tampón, por ejemplo acetatos alcalinos,

395 bórax, fosfatos alcalinos, carbonatos alcalinos, amoniaco o sa
les amónicas de ácidos carboxílicos así como de reguladores de
magnitud de moléculas, como por ejemplo aldehidos alifáticos
con 2 a 4 átomos de carbono, hidrocarburos clorados o bromados,
400 como por ejemplo dicloretileno y tricloretileno, cloroformo,
bromoformo, metilencloruro así como mercaptanos, eventualmente
también en presencia de sustancias que influyen en la magnitud
del grano de polímero formada, como por ejemplo alcoholes alifá
ticos con 2 a 8 átomos de carbono, óxidos metálicos como óxido
de silicio, óxido de magnesio, óxido de aluminio especialmente
405 en forma de sus hidratos, sales alcalinotérreas, por ejemplo los
cloruros.

Otros aditivos adecuados para la polimerización se ci
tan en Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie" (Métodos de
química orgánica), edición cuarta, 1961, vol. 14/1, páginas 170
410 a 190, así como especialmente páginas 190 a 208; 216 a 297; 319
a 331; 411 a 429 y 772 a 775, además en H. Kainer ("Cloruro de
polivinilo y polimerizados mixtos de cloruro de vinilo"), "Poly
vylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate", edición 1965,
páginas 13 a 59.

415 La polimerización se realiza a 10 a 90°C, preferente
mente a 30 hasta 80°C y especialmente a 45 hasta 75°C. Se puede
polimerizar de forma interrumpida así como también continuamente,
eventualmente empleando látex de siembra previamente polimerizado
o empleando una suspensión de monomero previamente dispersada.

420

El procedimiento conforme a la invención se puede llevar a la práctica por ejemplo en combinación con uno o varios de los sistemas siguientes:

425

1. Regulación de la temperatura de la pared del recipiente mediante un medio líquido.

2. Enfriamiento por reflujo.

3. Agitación, eventualmente con perturbador de corriente.

4. Rociado de las superficies internas del recipiente, no recubiertas de líquido y de las estructuras montadas con un líquido, preferentemente agua o soluciones acuosas.

430

5. Rascado total o parcial de la pared del recipiente con una herramienta de material aislante eléctrico.

6. Calentamiento del preparado de polimerización mediante aplicación directa del vapor de agua.

7. Polimerización por encima o por debajo de la presión del vapor de saturación de los monómeros.

435

8. Aportación de una o de varias de las siguientes sustancias; agua, soluciones acuosas, monómeros, catalizadores, otras sustancias auxiliares de polimerización mientras se realiza ésta, eventualmente manteniendo constante el volumen de llenado del recipiente de polimerización.

440

9. Polimerización en recipientes con dimensiones según DIN 28 011 hasta inclusive 28 014, especialmente con los que tienen un contenido superior a 30 hasta unos 400 m³ de contenido.

10. Polimerización en recipientes alargados con una relación de

445 longitud con el diámetro (ambos valores medidos dentro) de 5:1 hasta 50:1.

11. Utilización de 2 o más velocidades de agitación diferentes durante la polimerización.

450 12. Utilización de 2 o más pasos de temperatura diferentes durante la polimerización.

Además es objeto de la invención un dispositivo que comprende un recipiente de polimerización con superficies internas conductoras eléctricamente y eventualmente estructuras para la polimerización de monómeros no saturados ~~o~~ estilénicamente en medios acuosos empleando por lo menos un electrodo in 455 soluble, aislado eléctricamente respecto a la pared del recipiente y eventualmente respecto también a las estructuras montadas, que está unido de forma eléctricamente conductora a la superficie interior del recipiente por medio de una fuente de corriente externa, que se caracteriza por el hecho de que el 460 electrodo está configurado como una zona parcial de la superficie interior del recipiente y/o de las estructuras montadas, recubiertas de líquido durante la polimerización.

465 Las zonas parciales aisladas que sirven de electrodo están hechas preferentemente de un material más noble que las restantes zonas superficiales. Con "material más noble" aludimos a un material conductor eléctricamente, cuyo potencial normal de electrodos según la serie de tensión electroquímica es más positivo o menos negativo respectivamente que el potencial

470 de electrodos normalizado de las demás zonas superficiales.
(Ver a este respecto d'Ans-Lax. Taschenbuch für Chemiker und
Physiker, edición 1970, Vol. 3, página 252 y siguientes). Dan-
do por supuesto que la pared del recipiente está hecha de hie-
rro, estos materiales más nobles son por ejemplo níquel, esta-
475 ño, plomo, cobre, plata, oro, platino metálico, grafito. En
una forma de realización especialmente preferida las zonas par-
ciales aisladas que sirven de electrodos están hechas del mis-
mo material que las restantes zonas superficiales. Por "restan-
tes zonas superficiales" se entienden las partes de la pared
480 interior del recipiente de polimerización y/o de las estructu-
ras, que no están formadas por las zonas parciales aisladas ni
por material aislante. Estas restantes zonas superficiales pue-
den estar hechas por ejemplo de hierro, acero o acero noble, o
estar apatinadas con acero o metal nobles por ejemplo con ní-
485 quel, plata.

El material para el aislamiento de las zonas parcia-
les respecto a las restantes zonas superficiales debe ser en
gran parte soluble en el medio de polimerización. Son materia-
les adecuados por ejemplo: vidrio, porcelana, cerámica; eventual-
490 mente plásticos que contienen flúor reforzados con sustancias
de relleno minerales, como por ejemplo fibras de vidrio, por
ejemplo politetrafluoretileno; productos de condensación de fo-
nal-formaldehído eventualmente modificados por amina; poliole-
finas como polietileno, polipropileno; eventualmente poliuretá

495 nos reticulados, poliéster; hidrocarburos que contienen cloro como polietileno clorizado, eventualmente cloruro de polivinilo posclorizado, poliamida.

En caso de recipientes bastante grandes de polimerización, por ejemplo de un contenido superior a 5 m^3 , varias zonas parciales aisladas que sirven de electrodos se distribuyen preferentemente de forma homogénea sobre la parte de la superficie interna del recipiente de polimerización que está cubierta de líquidos durante la polimerización, no sustentando las estructuras montadas ninguna zona parcial aislada que sirve de electrodo.

500

505

Cada una de las zonas parciales pueden tener las formas geométricas más diversas. Por ejemplo en la planta superficial puede tener la forma de un triángulo, de un cuadrángulo o de un polígono, de una elipse o de una cinta estrecha, alargada, recta o doblada. Preferentemente la zona parcial de la planta superficial está configurada en forma de círculo.

510

La capa aislante que separa la zona parcial de las restantes zonas superficiales, debería tener una anchura de 5 a 200 mm, preferentemente de 10 a 100 mm. Por debajo de una anchura de capa aislante de 5 mm el flujo de corriente que recorre el baño de polimerización se concentra excesivamente en las zonas limítrofes de las secciones aisladas entre sí. La capa aislante puede tener en general más de 200 mm de anchura, sin embargo anchuras de la capa aislante tan elevadas ocupan dema-

515

520 aiada superficie del recipiente de polimerización, que en ese
caso no se pueden utilizar ya o solo de mala manera para la gra
duación de temperatura del baño de polimerización. Además pue
den producirse dificultades constructivas así como dificultades
causadas por un transporte excesivo del material aislante debi
do a influencias mecánicas o químicas durante el uso.

525 La superficie total de todas las zonas parciales que
sirven de electrodos ha de alcanzar 0,005 a 10 %, preferente -
mente 0,01 a 1% y especialmente 0,05 a 0,5% de la superficie
total de todas las superficies eléctricamente conductoras en el
530 interior del recipiente de polimerización. Por debajo de 0,005%
se producen en las zonas parciales densidades de corriente dema
siado elevadas, que son perjudiciales en general para el proce
dimiento. Proporciones por encima del 10 % de las zonas parcia
les se pueden aplicar en principio. Sin embargo se oponen a es
ta configuración dificultades constructivas juntamente con con
sideraciones económicas.

535 En otra forma de realización preferida del dispositi
vo conforme a la invención varias zonas parciales aisladas de
la superficie del órgano de agitación sirven de electrodos. Es
540 tas zonas parciales pueden ser o bien palas o paletas de agita
ción de un órgano de agitación de varias palas o paletas, como
también solo zonas parciales de estas palas o paletas particula
res.

Las zonas parciales juntamente con la capa aislante

545 que las rodea, estén configuradas convenientemente de tal manera que pasen sin solución de continuidad a las restantes zonas superficiales, como si se tratara de un cuerpo con una superficie homogénea que pasa continuamente.

550 Las zonas parciales aisladas de la superficie interna del recipiente de polimerización pueden estar dispuestas convenientemente por ejemplo juntamente con la capa aislante que las rodea como tapón de cierre hermético en una tubuladura.

Esta disposición tiene la ventaja de que tras el vaciado del recipiente es posible un desmontaje rápido para la 555 limpieza o para la sustitución de las zonas parciales aisladas.

En el caso de que el órgano agitador soporte zonas parciales aisladas que sirven de electrodo, entonces la fuente de corriente exterior que sirve para mantener la diferencia de potencial necesario en el recipiente de reacción se puede unir 560 a las zonas parciales por ejemplo por medio de un anillo colector. También es posible una transmisión de corriente sin contacto, inductiva, pero este procedimiento requiere un aparato técnico mayor.

565 La fuente de corriente a la que están unidas las zonas parciales aisladas y las restantes zonas superficiales en forma conductora, es en general una fuente de corriente continua. En algunos casos puede ser conveniente la aplicación de una corriente continua pulsatoria de baja frecuencia, por ejemplo de 50 Hz o menos.

570 El procedimiento conforme a la invención tiene frente a los procedimientos conocidos la ventaja de que puede realizarse en recipientes de polimerización que no requieren más estructuras suplementarias, que son necesarias para la polimerización sin paso de corriente a través del baño de polimerización. En este caso es posible una buena distribución de la corriente sin perjudicar la mezcla del baño de polimerización por ejemplo por medio de agitadores. No existe el peligro de que se destruyan los electrodos. Como en caso de agitación rápida del baño de polimerización o al inyectarse a la caldera de polimerización agua a presión para limpiarla los electrodos sólo están expuestos a un esfuerzo mecánico relativamente pequeño y como a causa de la disposición conforme a la invención prácticamente no se producen vibraciones en los electrodos, se pueden emplear también materiales aislantes químicamente muy estables, y mecánicamente muy sensibles, como por ejemplo, vidrio. Las zonas parciales aisladas de la superficie interior del recipiente de polimerización que sirven de electrodos tienen una construcción compacta, robusta y se pueden montar o sustituir rápidamente.

580 Mediante el cortocircuitamiento de una parte de los electrodos con las restantes zonas superficiales de la pared interna del recipiente de polimerización o mediante la conexión de estas zonas parciales con un potencial contrario reducido en comparación con el potencial principal se dispone siempre de

595 electrodos en gran parte sin revestimiento o capas, los cuales
mediante un sencillo conmutamiento, sin pérdidas de tiempo o
de capacidad durante la polimerización pueden sustituir a los
electrodos que han resultado inservibles. Estos electrodos que
han resultado inservibles se regeneran nuevamente a continua -
600 ción. Gracias a este procedimiento es posible obtener largos
periodos de polimerización sin vaciamiento de los recipientes
de polimerización, lo que es especialmente importante para la
polimerización continua. También es ventajoso en el caso de una
polimerización interrumpida no tener que abrir el recipiente
605 de polimerización, especialmente si se polimerizan monómeros
fisiológicamente peligrosos, como por ejemplo el cloruro de vi
nilo, pues gracias a esto se evita la emisión de estos monóme
ros, que todavía quedan en el recipiente, al aire exterior.

Los siguientes ejemplos de dispositivos y procedimien
610 tos explicarán detalladamente la invención:

La figura 1 muestra un dispositivo conforme a la in
vención. En un recipiente de polimerización (4), provisto de
agitador (5) y de perturbador de corriente (6), una zona par
615 cial de la pared (1) está dispuesta aisladamente de las restan
tes zonas superficiales (4) de la pared por medio de un tapón
de material aislante (2). Esta zona superficial se encuentra en
la pared del recipiente que durante la polimerización está cu
bierta de líquido y está unida en forma conductora a las restan
tes zonas superficiales de las paredes del recipiente a través

620 de una fuente externa de corriente continua (3). Estas últimas zonas están conectadas como ánodo, la zona parcial aislada como cátodo.

La figura 2 muestra otro ejemplo de un dispositivo conforme a la invención en el que las cifras tienen el mismo significado que en la figura 1. El recipiente de polimerización (4) contiene seis zonas parciales (1) aisladas que están dispuestas dos cada vez en tres pisos alternadamente de forma superpuesta y en sentido opuesto. Todas las zonas parciales pueden conectarse a elección de manera que poseen un potencial positivo respecto a las restantes zonas superficiales del recipiente de polimerización debido a la fuente de corriente continua (3) (arriba a la derecha, en el centro a la izquierda, abajo a la derecha) o estén cortocircuitadas con las restantes zonas superficiales (arriba a la izquierda, en el centro a la derecha, abajo a la izquierda). La figura 2 muestra el dispositivo en corte vertical y la figura 2 a en corte o sección horizontal (II a - II a). En ambas clases de representación las tres direcciones de corte o sección AA', BB', y CC' se han proyectado en el plano del dibujo.

640 La figura 3 muestra otra forma de realización del dispositivo conforme a la invención con 4 zonas parciales aisladas (1) en dos planos diferentes. Aquí están dispuestas las zonas parciales aisladas a elección de manera que puedan conectarse de forma que poseen un potencial negativo respecto a las

645 restantes zonas superficiales del recipiente de polimerización
(4) debido a la fuente de corriente continua (3) (arriba izquierda,
abajo a la derecha) o a través de la fuente de corriente
continua (7) poseen un potencial positivo reducido respecto a
las restantes zonas superficiales (arriba a la derecha, abajo
650 a la izquierda).- A su vez la figura 3 muestra el dispositivo
en sección vertical y la figura 3 a en sección horizontal (III
a - III a), estando proyectados los dos planos de sección AA'
o BB' en el plano del dibujo.

La figura 4 muestra el dispositivo conforme a la in-
655 vención en forma de un recipiente de polimerización (4) alargado
con un agitador de palas múltiples (5). Las tres palas en
cuanto agitadoras contienen a cada lado dos zonas parciales,
por consiguiente en total doce zonas parciales aisladas. (1).
Estas zonas parciales son abastecidas de corriente continua pro-
cedente de la fuente de corriente (3) a través del vástago del
660 agitador y de la columna de anillo colector (8) colocada sobre
el mismo fuera del recipiente de polimerización. Un sistema de
interruptores permite cortocircuitar dos parejas de zonas par-
ciales, es decir cada cuatro zonas parciales a elegir con la su-
665 perficie del recipiente de polimerización (4) a proveer de un
potencial negativo por medio de la fuente de corriente continua
(3). La figura 4 a muestra la sección horizontal (IV a -IV a).

En las cuatro figuras se ha prescindido de reproducir
por razones de claridad las instalaciones habituales en calde-

670 ras de polimerización, como por ejemplo una envoltura doble pa
ra graduar la temperatura del contenido de la caldera, un re -
frigerador de reflujo, sondas de medición, dispositivos de re-
gulación etc.

Ejemplo 1

675 En una caldera de polimerización de 1.600 l de contg
nido, de acero inoxidable y provista de agitadores, en la que
análogamente a la figura 1 se encuentra un electrodo aplatina-
do, aislado respecto a las restantes zonas superficiales, enra-
cado con la pared, que está unido al cátodo de una fuente de
680 corriente continua, mientras las paredes de la caldera están
conectadas como ánodo, se van añadiendo sucesivamente:
950 litros de agua desionizada 450 g de diisopropilpercarbo-
800 gramos de alcohol polivinílico nato.
900 gramos de $\text{Na}_2 \text{HPO}_4$ (Solución del 40 % de peso en
dibutilftalato)
685 El valor pH del baño inicial alcanzó 7,4.

Después de eliminar el aire contenido en la caldera
de polimerización mediante múltiple evacuación y paso de una
corriente de gas de cloruro de vinilo se aplican a presión 450
Kg de cloruro de vinilo. Mientras se agita se calienta la mez-
690 cía reactiva hasta los 53°C y a esta temperatura se polimeriza
hasta una disminución de la presión de $\Delta p = 4 \text{ atm}$. Durante la
polimerización se aplica una tensión continua de 50 voltios,
midiéndose una intensidad de corriente de 500 mA. La densidad
de corriente media en la pared de la caldera alcanza unos 80

695 mA/m².

Al cabo de un tiempo de polimerización de unas 7 horas se enfría la mezcla reactiva, la caldera se libera de tensión y se vacía. De esta manera se polimerizan sucesivamente 10 preparados, a continuación se abre el recipiente de reacción.

700 Las paredes del recipiente así como también el cátodo están totalmente lisas y relucientes y no muestran revestimiento alguno.

Ensayo comparativo A

705 Se efectúa una polimerización como en el ejemplo 1 con las mismas substancias en cuanto a su clase y cantidad, pero sin paso de corriente eléctrica a través del baño de polimerización y en una caldera de 1.600 litros, que no contiene ningún electrodo aislado. Ya después de la primera preparación de polimerización la pared de la caldera presenta una capa delgada. Sin efectuar limpieza alguna se efectúan otras dos preparaciones iguales. Después de esto la pared de la caldera tiene una capa de más de 1 mm de espesor que está fuertemente adherida y hay que extraer a mano.

Ejemplo 2

715 Se emplea una caldera como la del ejemplo 1. Sin embargo esta caldera contiene un segundo electrodo, enrasado con la pared, aplatinado, aislado respecto a las restantes zonas superficiales, que se coloca a la misma altura, frente al primer electrodo. Ambos electrodos pueden o bien cortocircuitarse

720 con las restantes zonas superficiales o unirse a través de una
fuente de corriente continua, que genera una diferencia de po-
tencial negativa respecto a las restantes zonas superficiales.
Las paredes de la caldera y un electrodo están unidos al ánodo
de la fuente de corriente continua, el otro electrodo al cátodo.
725 do.

En esta caldera de polimerización se añaden sucesiva-
mente:

700 litros de agua desionizada

625 gramos de celulosa metilhidroxipropílica, cuya solución acu-
730 sa al 2 % tiene una viscosidad de 50 cP.

500 gramos de $H_3 PO_4$

340 gramos de peróxido laurílico

160 gramos de diacetilciclohexilsulfonilperóxido (como solución
de 40 % de peso en dibutilftalato)

735 El valor pH del baño inicial alcanzó 3,4.

Después de eliminar el aire contenido en la caldera
de polimerización se aplican a presión 51 Kg de acetato de vinil-
lo y 450 Kg de cloruro de vinilo. Mientras se agita, la mezcla
reactiva se calienta hasta los 60°C y a esta temperatura se po-
740 limeriza hasta un descenso de presión de $\Delta p = 4$ atm.

Durante la polimerización se aplica una tensión con-
tínua de 35 voltios midiéndose una intensidad de corriente de
330 mA. La densidad media de corriente de la pared de la calde-
ra es de unos 60 mA/m².

745 Tras un periodo de polimerización de unas 9 horas se
enfria la mezcla de reacción, se elimina la tensión de la cal-
dera y se vacía ésta. De esta manera se polimerizan sucesiva -
mente 10 preparaciones. Después de 2 preparaciones cada vez se
cambia la polaridad de los electrodos. Tras la conclusión de
750 las 10 preparaciones se abre la caldera. La pared del recipien-
te y el electrodo cortocircuitado últimamente con ella estaban
completamente relucientes, el electrodo conectado en último lu-
gar como cátodo presentaba un ligero recubrimiento o capa.

Ejemplo 3

755 En un autoclave de 40 litros revestido de acero inc-
xidable y provisto de agitador se introducen sucesivamente:
28 litros de agua desionizada
12 gramos de alcohol polivinílico
45 gramos de H_3PO_4
760 45 gramos de NaH_2PO_4
13,5 gramos de diisopropilpercarbonato (solución acuosa de 40%
de peso) valor pH del baño inicial 2,7.

765 En la caldera de polimerización se encuentra de for-
ma análoga a la figura 1 un electrodo enrasado con la pared,
platinado, aislado respecto a las restantes zonas superficiales
como cátodo y las paredes de la caldera están conectadas como
ánodo. Durante la polimerización se aplica una tensión de 20
voltios, de lo que resulta una intensidad de corriente de 250
mA. La densidad de corriente de la pared de la caldera alcanza

770 500 mA/m². Después de eliminar el aire contenido en el autoclave mediante la evacuación repetida causada por el paso de una corriente de gas de cloruro de vinilo se aplican mediante presión 9 Kg de cloruro de vinilo. Mientras se agita se lleva la mezcla de reacción hasta 53°C y se polimeriza hasta un descenso de presión de p=4 atm. Después de un tiempo de polimerización de 6 horas se enfría la mezcla reactiva, se elimina la tensión de la caldera de polimerización y se vacía ésta. De esta manera se polimerizan sucesivamente diez preparaciones, a continuación se abre el recipiente de reacción. Están completamente relucientes las paredes de el autoclave así como el cátodo.

775

780

Ejemplo 4

En un recipiente de polimerización tal como se describe en el ejemplo 3 se introducen sucesivamente:

785 32 litros de agua desionizada
30 gramos de celulosa hidroxipropílica
30 gramos de sal sódica de ácido dodecilbenzolsulfónico
56 gramos de H₃PO₄
56 gramos de NaH₂PO₄

790 16,5 gramos de diisopropilpercarbonato (solución acuosa de 40% de peso)
valor pH del baño inicial 2,7.

El electrodo está conectado como cátodo, la pared de la caldera como ánodo, la tensión aplicada alcanza 20 voltios;

795 resulta una intensidad de corriente de 250 mA durante la polimerización. Densidad de corriente en la pared de la caldera 500 mA/m². La polimerización misma se efectúa conforme al ejemplo 3. Asimismo después de 10 preparaciones sucesivas la pared interior de la caldera carece de incrustaciones.

800

Ejemplo 5

En un recipiente de polimerización tal como el que se describe en el ejemplo 3 se introducan sucesivamente:

23 litros de agua desionizada

12 gramos de alcohol polivinílico

805

56 gramos de H₃PO₄

56 gramos de NaH₂PO₄

16,5 gramos de diisopropilpercarbonato (solución acuosa de 40% de peso)

Valor pH del baño inicial 2,7.

810

Electrodo conectado como cátodo, la pared de la caldera como ánodo, tensión aplicada 20 voltios, intensidad de corriente resultante 250 mA, densidad de corriente en la pared de la caldera 500 mA/m². Después de eliminar el aire que se encuentra en el autoclave mediante múltiple o repetida evacuación y tras el paso de una corriente de gas de cloruro de vinilo se aplican bajo presión 9,5 kilogramos de cloruro de vinilo y 1,65 Kg de acetato de vinilo. La polimerización se efectúa de forma análoga a la del ejemplo 3. La pared interior del autoclave está totalmente libre de recubrimiento una vez con -

815

820 cluida la polimerización.

Ejemplo 6

Se procede conforme al ejemplo 5, pero se introducen a presión 10 Kg de cloruro de vinilo y 1,1 Kg de acrilnitrilo. También aquí una vez terminada la polimerización la pared de la caldera se halla completamente libre de recubrimiento.

825

Ejemplo 7

En un recipiente de polimerización, tal como el que se describe en el ejemplo 3, se introducen sucesivamente:

26 litros de agua desionizada

830

210 gramos de Na-alcansulfonato

15 gramos de Na_2HPO_4

1 gramo de NH_4OH (solución acuosa al 30 %)

22,5 gramos de persulfato potásico

pH del baño inicial 9,5.

835

El electrodo platinado está conectado como cátodo y la pared de la caldera como ánodo. Durante la polimerización se aplica la tensión de 20 voltios, de lo que resulta una intensidad de corriente de 250 mA. La densidad de corriente en la pared de la caldera alcanza 500 mA/m^2 . Después de eliminar

840

el aire contenido en el autoclave mediante la repetida evacuación del mismo por medio del paso de una corriente de gas de cloruro de vinilo se aplican bajo presión 15 Kg de cloruro de vinilo. Mientras se agita se lleva la mezcla reactiva hasta los 60° C y se polimeriza hasta un descenso de presión de $P = 4$

845 atm. Después de un tiempo de polimerización de 3 horas, se enfría la mezcla reactiva, se elimina la tensión de la caldera de polimerización y se vacía. A continuación se abre el recipiente de reacción. La pared del autoclave presenta un recubrimiento continuo, aun cuando delgado.

850

REIVINDICACIONES

855

1).- Procedimiento para la polimerización de monómeros no saturados α -etilénicamente en medios acuosos en presencia de catalizadores que forman radicales así como de otras sustancias auxiliares de polimerización en recipientes que tienen una superficie interna y eventualmente estructuras eléctricamente conductoras, estando unidas de forma conductora esta superficie conductora eléctricamente y las estructuras complementarias a través de una fuente de corriente externa a un electrodo insoluble por lo menos, que se encuentra en un medio líquido del sistema de polimerización, colocado de forma aislada eléctricamente de la pared del recipiente y de las estructuras, que se caracteriza por el hecho de que como electrodo insoluble o indescomponible se utiliza por lo menos una zona parcial de la superficie interior del recipiente y/o de las estructuras, que está colocada de forma aislada eléctricamente de las restantes zonas superficiales y está cubierto por lo menos en parte, preferentemente en su totalidad, con líquido.

860

865

2).- Procedimiento según reivindicación 1, que se caracteriza

870 por el hecho de que han sido previstas 2 a 24, preferentemente
3 a 12 zonas parciales dispuestas en forma aislada respecto a
las restantes zonas superficiales.

875 3).- Procedimiento según reivindicación 2, que se caracteriza
por el hecho de que solo una parte, preferentemente la mitad
de todas las zonas parciales aisladas (a) mediante la aplica-
ción de una fuente de corriente externa presenta una diferen-
cia de potencial eléctrico respecto a las restantes zonas su-
perficiales y las demás zonas parciales aisladas (b) están cor-
tocircuitadas con las restantes zonas superficiales, intercam-
biándose, al cabo de cierto tiempo mediante la correspondiente
880 conmutación las zonas parciales (b) con las zonas parciales
(a) en su totalidad o en parte.

885 4).- Procedimiento según reivindicación 3, que se caracteriza
por el hecho de que las demás zonas parciales aisladas (b) no
están cortocircuitadas con las restantes zonas superficiales,
sino que a través de una segunda fuente de corriente están uní-
das con ellas, generando esta segunda fuente preferentemente
una diferencia de potencial menor con signo opuesto al que pre-
senta la fuente de corriente que une las zonas parciales (a) a
las restantes zonas superficiales, pudiéndose intercambiar en
890 este caso mediante la correspondiente conmutación al cabo de
algún tiempo las zonas parciales (b) con las zonas parciales
(a) en su totalidad o parcialmente.

5).- Dispositivo que comprende un recipiente de polimerización

895 con superficies internas y eventualmente estructuras eléctrica
mente conductoras para la polimerización de monómeros no satu-
rados -estilónicamente con catalizadores que forman radica -
les en medios acuosos utilizando por lo menos un electrodo in-
soluble aislado eléctricamente respecto a la pared del recipien-
te y eventualmente con respecto a las estructuras existentes,
900 que está unido a la superficie interna del recipiente por me-
dio de una fuente de corriente externa en forma eléctricamente
conductoras, que se caracteriza por el hecho de que el electro-
do está configurado como una zona parcial de la superficie in-
terna del recipiente y/o de las estructuras cubiertas de líqui-
do durante la polimerización.

905 6).- Dispositivo según reivindicación 5, que se caracteriza por
el hecho de que una zona parcial que sirva de electrodo, está
hecha del mismo material que las restantes zonas superficiales,
exceptuándose las zonas superficiales que están formadas por
910 el material aislante.

7).- Dispositivo según reivindicación 5 y 6, que se caracteri-
za por el hecho de que la superficie total de todas las zonas
parciales que sirven de electrodo alcanza 0,005 a 10%, prefe-
rentemente 0,01 a 1%, especialmente 0,05 a 0,5% de la superfi-
cie total de todas las superficies conductoras eléctricamente,
915 del interior del recipiente de polimerización.

8).- Dispositivo según reivindicaciones 5 a 7, que se caracte-
riza por el hecho de que varias zonas parciales aisladas que

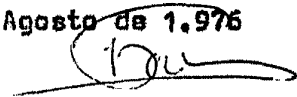
920 sirven de electrodos están distribuidas regularmente en la parte de la superficie interior del recipiente de polimerización que está cubierta de líquido durante la polimerización, mientras las estructuras montadas no llevan zonas parciales aisladas que sirven de electrodos.

925 9).- Dispositivo según reivindicaciones 5 a 8, que se caracteriza por el hecho de que toda zona parcial que sirve de electrodo tiene una superficie de forma circular y está rodeada de un anillo de material aislante, insoluble en el medio de polimerización, siendo la anchura del anillo de 5 a 20 mm, preferentemente 10 a 100 mm.

930 10).- "PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA POLIMERIZACION DE MONOMEROS NO SATURADOS α -ETILENICAMENTE EN MEDIOS ACUOSOS".

Esta memoria consta de treinta y ocho hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 20 de Agosto de 1.976



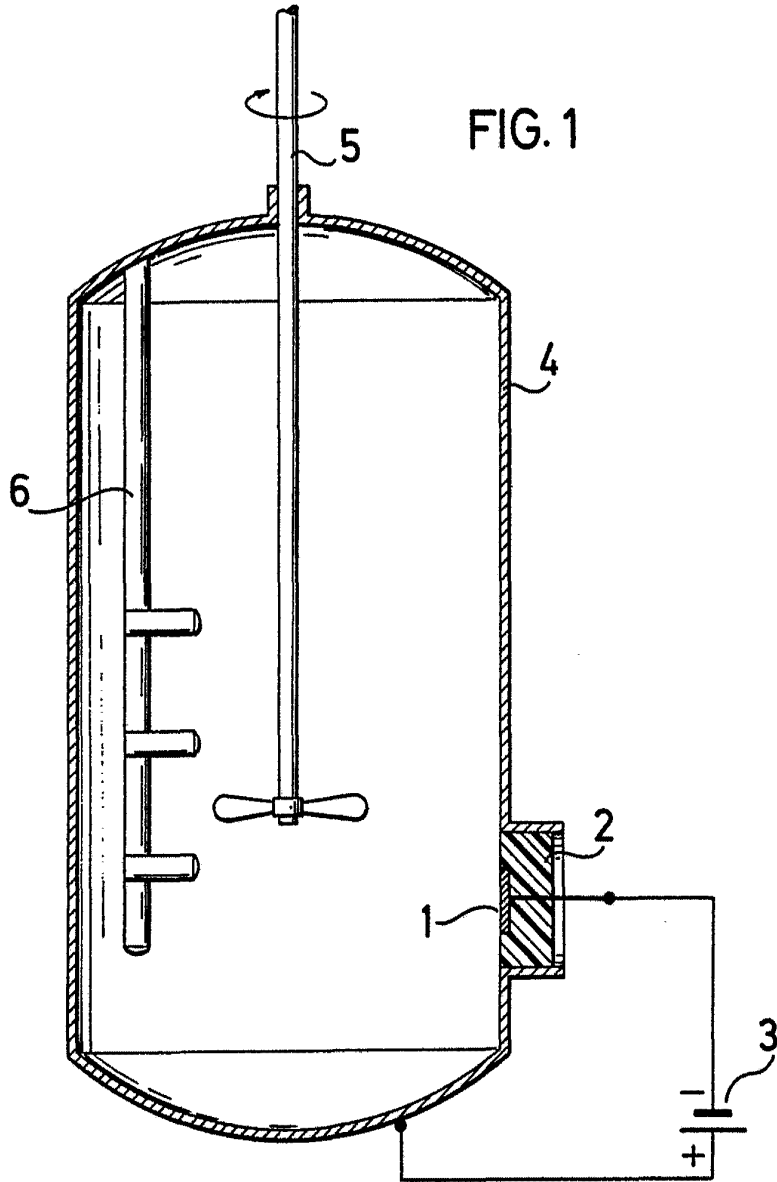


FIG. 1

Escala variable
Madrid, 20 Agosto 1976



FIG. 2

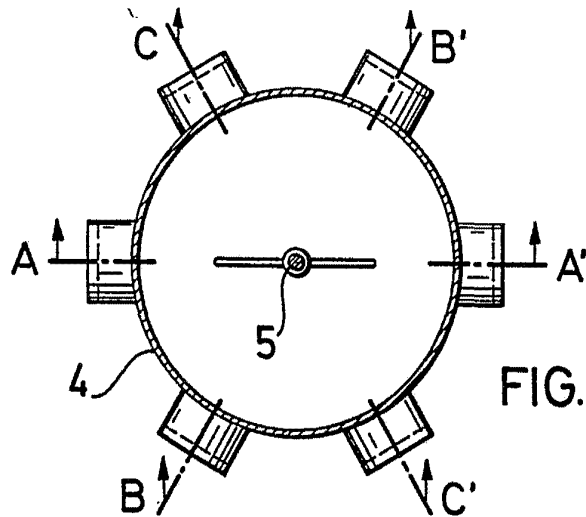
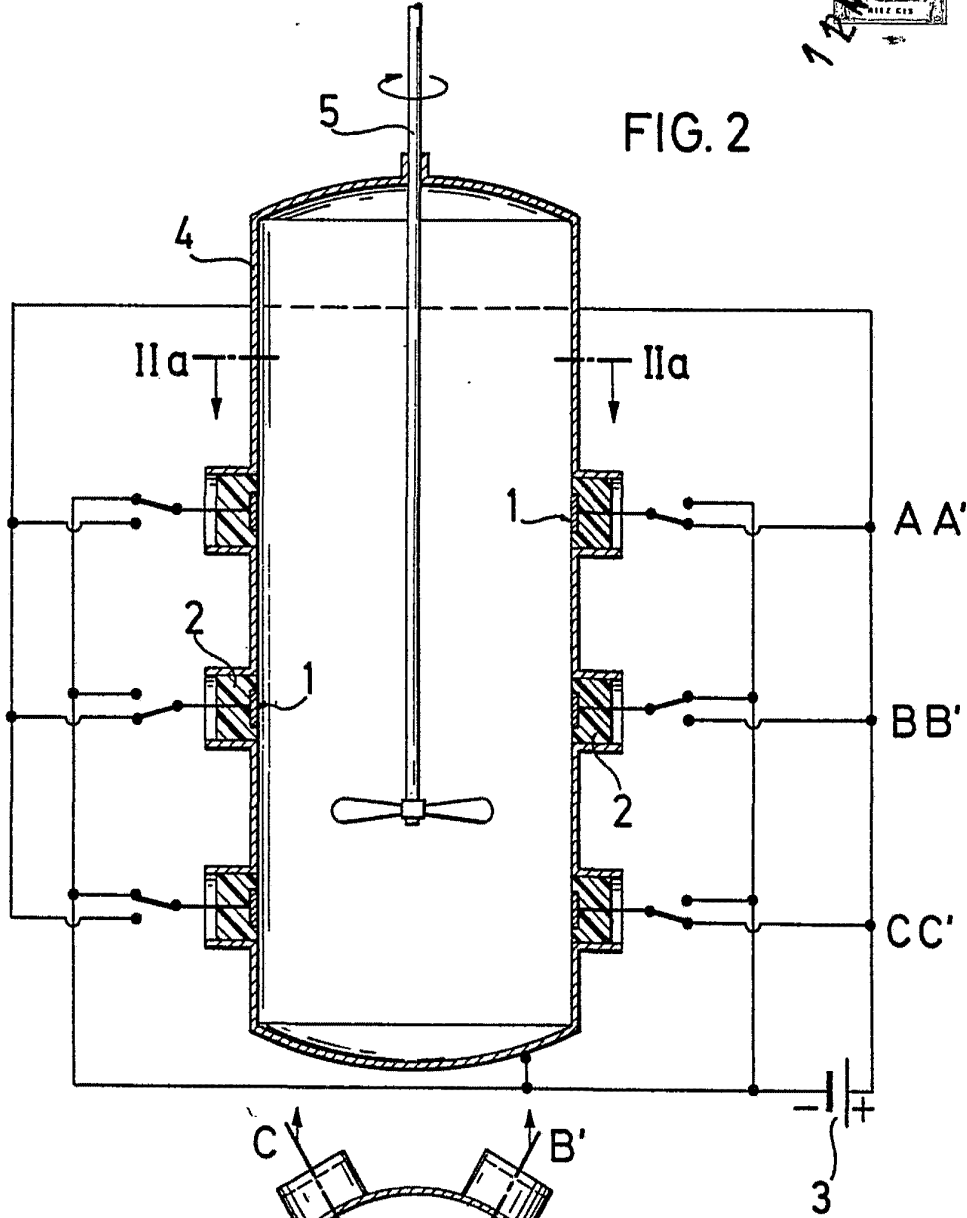


FIG. 2a

Escala variable
Madrid, 20 Agosto 1976

10
1976

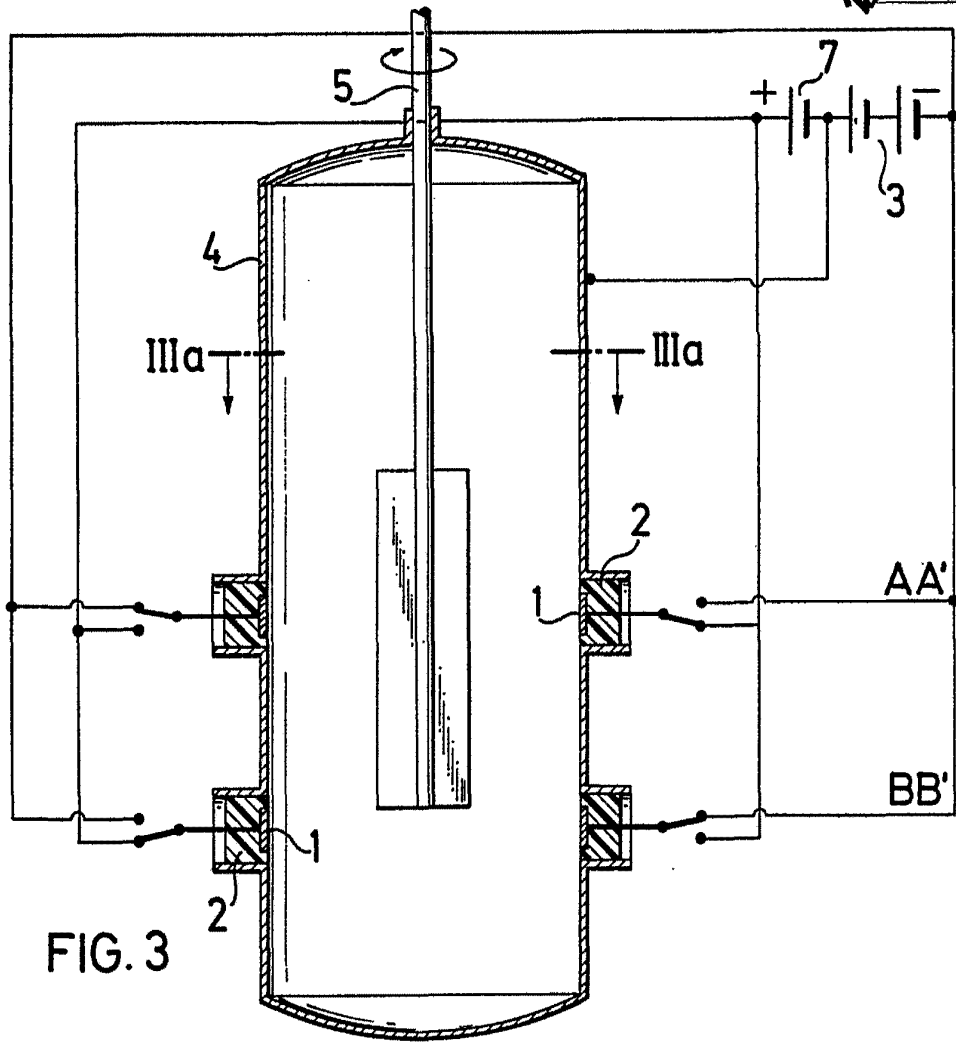


FIG. 3

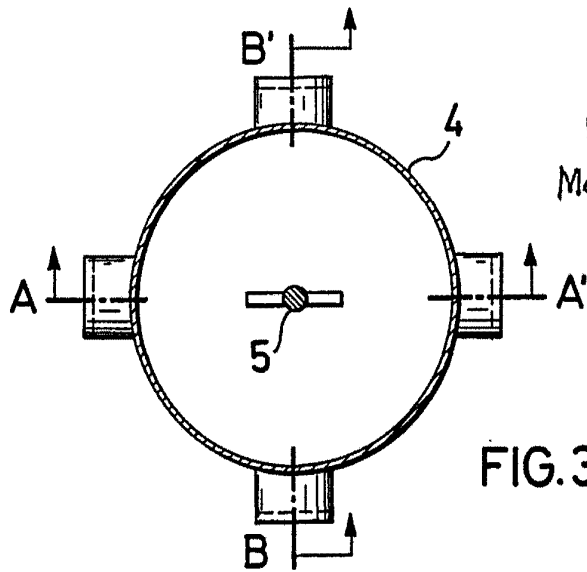
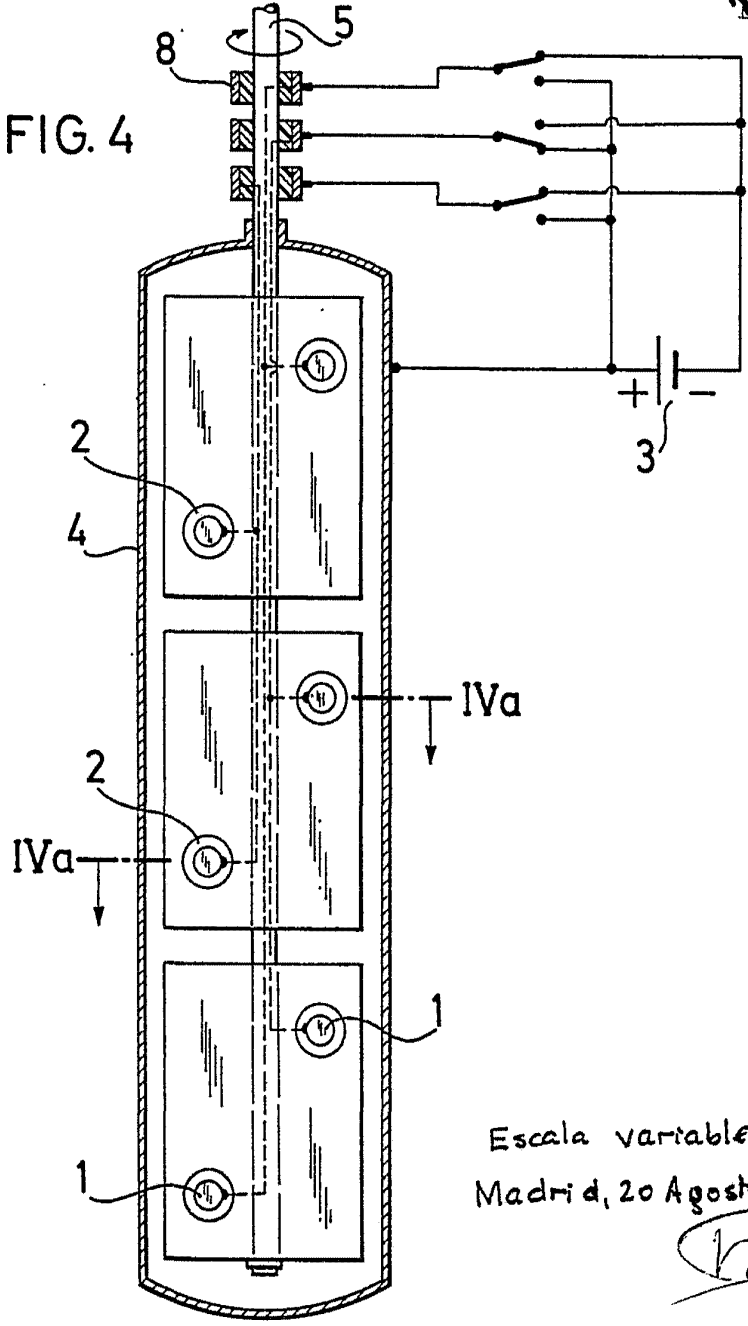


FIG. 3a

Escala variable
Madrid, 20 Agosto 1976



FIG. 4



Escala variable
Madrid, 20 Agosto 1976

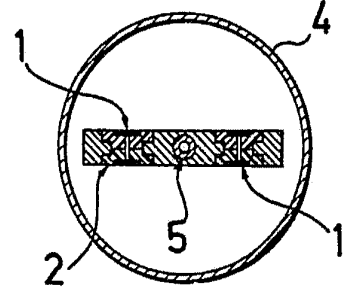


FIG. 4a