



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19	ES	11	NUMERO	10	AI
		21	464.518		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			26-11-1977		

PATENTE DE INVENCION

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
51	NUMERO				
	76 309		1-12-1976		Luxemburgo

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

54	TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION EN SUSPENSION ACUOSA DE MONOMEROS VINILICOS HALOGENADOS"	

71	SOLICITANTE (S)
SOLVAY & CIE	
(S.76/53)	

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

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

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	
(P.-67.363)	

20 JUL. 1978

jga
UNE A-4 MOD. 3108

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

POOR QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización en suspensión acuosa, de monómeros vinílicos halogenados.

5 La polimerización en suspensión acuosa es una técnica de polimerización corrientemente utilizada para la fabricación de polímeros a base de monómeros vinílicos halogenados. Consiste en polimerizar dichos monómeros en forma de gotitas dispersadas en agua, gracias a una agitación mecánica, en presencia de agentes dispersantes, con
10 intervención de iniciadores de polimerización liposolubles y generadores de radicales libres. La polimerización en suspensión acuosa se efectúa, en general, según un procedimiento discontinuo, en reactores de cuba de acero, provistos de un agitador de paletas y, eventualmente, de deflectores. En el curso de la polimerización, se forman habitualmente depósitos sólidos de polímeros, denominados
15 generalmente "costras", que se adhieren fuertemente a las superficies internas de los reactores (cubas, agitadores, deflectores). Generalmente, este fenómeno se designa por el nombre de incrustación.
20

La incrustación es extremadamente nefasta. En efecto, las costras que recubren el interior de la cuba disminuyen la cantidad de calorías que es posible evacuar por el fluido portador de calor que circula por la doble
25 envolvente de que están provistos generalmente los reactores. De ello resulta que la productividad se encuentra disminuida, puesto que resulta obligado utilizar velocidades de polimerización menores que si no hubiera incrustación.

Además, ocurre con frecuencia que en el curso
30 de la polimerización, las costras se desprenden parcial-

mente y contaminan a los polímeros obtenidos, que contienen entonces nódulos infusibles procedentes de las costras, denominados comúnmente "ojos de pez".

5 Finalmente, la incrustación, que se produce siempre de manera irregular, hace más difícil la realización y el control de los ciclos de polimerización.

10 Ciertamente, es habitual limpiar las superficies internas de los reactores después de cada ciclo de polimerización. Esta limpieza se efectúa con frecuencia manualmente, pero existen también técnicas más evolucionadas, que emplean disolventes calientes o dispositivos que proyectan chorros de agua a gran velocidad. Sin embargo, esta limpieza es siempre una operación penosa, costosa en mano de obra, energía y material, que inmoviliza prolongadamente al reactor de polimerización.

15 Por ello se ha intentado impedir que se produzca la incrustación, añadiendo al medio de polimerización diversos aditivos que tienen un efecto inhibidor sobre la incrustación. Así, en la patente belga 837056, presentada
20 el 24.12.1975 a nombre de SHINETSU CHEM CO, se propone tratar las paredes de los reactores destinados a la polimerización del cloruro de vinilo, con a) por lo menos un compuesto orgánico polar, tal como, por ejemplo, un compuesto orgánico sulfurado, y b) por lo menos un compuesto escogido
25 entre los halogenuros, hidróxidos, óxidos y carboxilatos de elementos metálicos que pertenecen a los períodos 2 a 6 de los grupos IIB y III a VII de la Tabla Periódica, y los oxoácidos derivados de estos mismos elementos. A fin de mejorar la eficacia del tratamiento, se añade además una solución o una dispersión de los compuestos a) y/o b) al me-
30

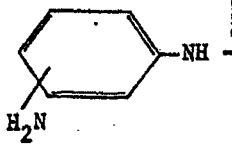
5 dio de polimerización. Para que el tratamiento de las paredes reduzca eficazmente la formación de costras, es por otra parte, indispensable poner los compuestos a) y b) en contacto uno con otro a una temperatura de 50°C por lo menos. Para hacer esto, se calientan las soluciones o las dispersiones de estos compuestos antes de su aplicación sobre las paredes, o se aplican en frío dichas soluciones o dispersiones, y se calientan seguidamente las paredes revestidas. En todos los casos, el tratamiento previo de 10 las paredes constituye una operación que perjudica la productividad de las instalaciones de polimerización. Además, generalmente, la eficacia del tratamiento no es total.

15 La solicitante ha encontrado ahora un procedimiento sencillo y eficaz para reducir la incrustación de los reactores utilizados para la polimerización en suspensión acuosa de monómeros vinílicos halogenados. Este procedimiento resulta de la selección de una clase de compuestos orgánicos polares y, más en particular, de una clase de compuestos orgánicos sulfurados, cuya eficacia es total, 20 sin que sea necesario aplicarlos en caliente sobre las paredes de los reactores de polimerización o utilizarlos en combinación con compuestos derivados de metales.

25 La presente invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para la polimerización en suspensión acuosa, de monómeros vinílicos halogenados, con intervención de iniciadores liposolubles generadores de radicales libres, en presencia de una cantidad eficaz de un inhibidor de incrustación derivado de un compuesto orgánico sulfurado, en el cual el inhibidor de incrustación se elige 30 entre los aniones derivados de ácidos arilsulfónicos.

Los aniones utilizados como inhibidores de incrustación según la presente invención, pueden ser derivados de cualquier ácido sulfónico que comprenda en su molécula por lo menos un grupo sulfónico $-SO_3H$ directamente unido a un átomo de carbono constitutivo de un núcleo aromático hidrocarbonado. Por ácido arilsulfónico se pretende designar, por lo tanto, tanto a los ácidos arilmonosulfónicos, como a los ácidos arildi- y aril- polisulfónicos. Sin embargo, se utilizan preferentemente aniones derivados de ácidos arilmonosulfónicos y de ácidos arildisulfónicos y, aún más en particular, los derivados de ácidos arilmonosulfónicos.

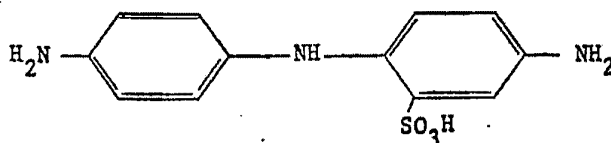
El radical arilo de los ácidos arilsulfónicos puede derivar, por otra parte, indiferentemente de un hidrocarburo aromático monocíclico, sustituido o no, o de un hidrocarburo aromático policíclico, sustituido o no, con ciclos condensados o no. En el caso en que el radical arilo derive de un hidrocarburo aromático sustituido, se obtienen los mejores resultados con substituyentes elegidos, por una parte, entre los agrupamientos alcohol, cicloalcohol y tiol y, más en particular todavía, entre los agrupamientos alcohol que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y, por otra parte, entre los agrupamientos amino y anilino y, más en particular todavía, entre los agrupamientos amino y (amino)anilino que responden a la fórmula general



Ejemplos de aniones utilizables según la presente invención, son los derivados de los ácidos bencenosulfónicos, triclorobencenosulfónicos, mono-, di- y triaminobencenosulfónicos, anilino-bencenosulfónicos, (amino)anilino-bencenosulfónicos, (amino)anilino-aminobencenosulfónicos, toluenosulfónicos, xilenosulfónicos, mesitileno-sulfónicos, (ter-butil)bencenosulfónicos, bis-(ter-butil)-bencenosulfónicos, tris(ter-butil)bencenosulfónicos, bifenilsulfónicos, bifenildisulfónicos, naftalenosulfónicos y naftalenedisulfónicos.

De todos los aniones utilizables en la presente invención, los más eficaces son los derivados, por una parte, de los ácidos arilsulfónicos, cuyo radical arilo deriva de un hidrocarburo aromático sustituido o no, que contiene por lo menos dos ciclos condensados y, por otra parte, de los ácidos arilsulfónicos, cuyo radical arilo deriva de un hidrocarburo aromático monocíclico sustituido por los agrupamientos definidos arriba.

Los aniones muy particularmente preferidos, son aquellos que derivan, por una parte, de los ácidos naftalenosulfónicos y, más en particular, del ácido alfa-naftalenosulfónico y, por otra parte, los ácidos xilenosulfónicos y, más en particular, del ácido para-xilenosulfónico, y de los ácidos (amino)anilinoaminobencenosulfónicos y, más en particular, del ácido 2-(para-amino)anilino-5-aminobencenosulfónico. Este ácido responde a la fórmula general



Los aniones pueden ser empleados en el procedimiento según la presente invención, en forma de cualquier compuesto que sea soluble con agua y que se disocie para formar los aniones definidos arriba. En particular, los aniones pueden generarse a partir de ácidos arilsulfónicos correspondientes y de sus sales. Entre estos, se da preferencia a las sales alcalino-térreas, más aún a las sales alcalinas, de potasio y de sodio por ejemplo. Ventajosamente, el inhibidor de incrustación se emplea en forma de sales alcalinas de los ácidos arilsulfónicos correspondientes, más en particular todavía, de las sales de sodio.

El procedimiento según la invención se aplica a la polimerización de monómeros vinílicos halogenados. Por monómeros vinílicos halogenados se pretende designar a todos los monómeros polimerizables por polimerización mediante radicales, que poseen una insaturación olefínica terminal y que están sustituidos por lo menos por un halógeno. De preferencia, estos monómeros se escogen entre los derivados sustituidos del etileno, y no contienen más que dos átomos de carbono. A título de ejemplos de semejantes monómeros, se pueden citar el cloruro de vinilo, el bromuro de vinilo, el fluoruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el fluoruro de vinilideno, el clorotrifluoroetileno y el tetrafluoroetileno. La invención se aplica de preferencia a la polimerización de monómeros vinílicos fluorados y clorados. Es particularmente conveniente para polimerizar los monómeros vinílicos clorados y, muy especialmente, el cloruro de vinilo.

Por polimerización se pretende designar, tanto la homopolimerización de los monómeros vinílicos halogena-

5 dos, como su copolimerización entre ellos o con otros monómeros copolimerizables con ellos. A título de ejemplos de estos últimos, se pueden citar los ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo, los ésteres acrílicos, tales como acrilato de metilo y metacrilato de glicidilo, los nitrilos insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, los diésteres insaturados, tales como maleato de dibutilo, los ésteres alílicos, tales como acetato de alilo, las amidas insaturadas, tales como acrilamida. los 10 derivados estirénicos y las alfa-olefinas, tales como etileno y propileno.

15 Sin embargo, la invención se aplica de preferencia a la fabricación de polímeros que contienen por lo menos un 50% en moles y, más en particular, por lo menos un 80% en moles, de unidades derivadas de monómeros vinílicos halogenados, en su molécula.

La invención se aplica tanto a la fabricación de polímeros estadísticos, como a la de copolímeros en bloque o injertados.

20 La polimerización de los monómeros vinílicos halogenados se efectúa en presencia de los ingredientes usuales de polimerización en suspensión acuosa, a saber de agentes de puesta en suspensión o de agentes dispersantes y de iniciadores oleosolubles generadores de radicales libres. Generalmente, se utilizan agentes dispersantes convencionales, tales como sólidos finamente dispersados, ge- 25 latinas, éteres celulósicos solubles en agua, polímeros sintéticos, como los alcoholes polivinílicos, la polivinilpirrolidona, y los copolímeros de acetato de vinilo-anhidrido/maleico, y sus mezclas. También se pueden emplear 30

agentes tensioactivos, al mismo tiempo que los agentes dispersantes. La cantidad de agente dispersante empleada varía en general entre 0,5 y 1,5 o/oo en peso, con relación al agua.

5

En la polimerización en suspensión de la invención, se puede utilizar cualquier iniciador liposoluble. A título de ejemplo se pueden citar los peróxidos, tales como el peróxido de di-ter-butilo, el peróxido de lauroilo y el peróxido de acetilciclohexilsulfonilo, los compuestos azoicos, tales como azo-bis-isobutironitrilo y azo-bis-2,4-dimetilvaleronitrilo, los peroxidicarbonatos de dialcoholes, tales como peroxidicarbonatos de dietilo, de diisopropilo, de dicitclohexilo y de di-ter-butilciclohexilo, y los boro-alcoholes. En general, estos iniciadores se emplean a razón de 0,01 a 1% en peso, con relación a los monómeros.

10

15

Además de agentes dispersantes y de iniciadores, el medio de polimerización puede comprender aún, diversos aditivos normalmente empleados en la técnica convencional de polimerización en suspensión acuosa. A título de ejemplos de semejantes aditivos, se pueden citar los tampo-

20 nes, los agentes reguladores del diámetro de las partículas de polímero, los agentes reguladores del peso molecular, los estabilizadores, los plastificantes, los colorantes, así como los agentes que refuerzan o facilitan el empleo de los polímeros.

25

Las condiciones operatorias del procedimiento de polimerización según el invento, no difieren de las que se emplean habitualmente. Así, en el caso de la polimerización del cloruro de vinilo, la temperatura está comprendida, en general, entre 35 y 80°C. La presión absoluta es,

30

en general, inferior a 15 kg/cm^2 . El pH es ácido en general, por ejemplo, comprendido entre 2 y 7. La cantidad de agua empleada es, en general, tal que el peso total de los monómeros representa entre 20 y 50% del peso total del agua y de los monómeros.

En general, la polimerización de los monómeros vinílicos halogenados se realiza de manera discontinua, según ciclos en los cuales se comienza por introducir agua, inmediatamente después los diferentes componentes del medio de reacción (agentes dispersantes, iniciadores, monómeros, etc.). Según un modo de realización preferido de la invención, el inhibidor de incrustación se introduce en el medio de polimerización, antes que cualquier monómero vinílico halogenado; obteniéndose los mejores resultados cuando se le introduce igualmente, antes que cualquier iniciador. Para efectuar esto, basta con añadir el inhibidor de incrustación después de que se ha introducido el agua, eventualmente, al mismo tiempo que los agentes dispersantes.

Asimismo, se puede introducir el inhibidor de incrustación en el medio de polimerización, en varias veces, durante el curso de la polimerización, o de manera continua.

Para provocar la iniciación de la polimerización, el medio de polimerización se calienta, por ejemplo, por medio del fluido portador de calor que circula por la doble envolvente de que están provistos habitualmente los reactores. Preferentemente, el inhibidor de incrustación se introduce en el medio de polimerización, antes de comenzar el calentamiento.

Cuando la polimerización se lleva a cabo de manera continua, el inhibidor de incrustación se introduce preferentemente también de manera continua, en el medio de polimerización.

5 Las cantidades de inhibidor de incrustación a emplear pueden variar en muy gran medida, especialmente en función de la naturaleza de los monómeros y del estado de las superficies internas de los reactores utilizados. En general se utiliza una cantidad de inhibidor de incrustación tal, que el medio de polimerización lo contenga por lo menos en 0,1 partes por millón con relación al agua. Preferiblemente, el medio de polimerización contiene por lo menos una parte por millón de inhibidor, con relación al agua. Los mejores resultados se obtienen cuando el medio de polimerización tiene por lo menos 5 partes por millón de inhibidor de incrustación, con relación al agua.

10 No existe ningún inconveniente en utilizar cantidades altas de inhibidor de incrustación. Sin embargo, es inútil, en general, sobrepasar en el medio de polimerización un contenido igual a 10.000 partes por millón de inhibidor de incrustación, con relación al agua. Lo más frecuente es que sea suficiente con un contenido igual a 1.000 partes por millón como máximo. En la casi totalidad de los casos, es ampliamente satisfactorio un contenido igual a 100 partes por millón como máximo. Habitualmente, no se sobrepasa un contenido igual a 50 partes por millón como máximo.

20 Según un modo de realización preferido de la invención, se utilizan preferiblemente de 5 a 50 partes por millón, y, más en particular todavía, de aproximada-

mente 5 a 25 partes por millón de inhibidor de incrustación, con relación al agua presente en el medio de polimerización.

5 Se ha observado que sobre las superficies metálicas internas de los reactores de polimerización, se absorbe una cierta cantidad de inhibidor de incrustación. Por ello, se prefiere que el medio de polimerización contenga una cantidad de inhibidor de incrustación, por lo
10 menos igual a 1 mg por metro cuadrado de superficie metálica interna y, preferentemente, de por lo menos 5 mg/m². De este modo, igualmente, una cierta cantidad de inhibidor de incrustación puede permanecer absorbida sobre las superficies metálicas internas de los reactores, al final de un ciclo de polimerización, y ejercer sus efectos en el
15 ciclo siguiente. Se puede tener en cuenta esta cantidad y reducir la cantidad añadida en el ciclo siguiente.

Cuando se comienza a utilizar el procedimiento según la invención en un reactor determinado, es interesante efectuar previamente una limpieza particularmente
20 cuidadosa de las superficies internas. Para hacer esto, se pueden emplear disolventes particularmente eficaces de los polímeros que forman las costras, una pirólisis de las paredes, un decapado o incluso un nuevo pulido.

25 Los inhibidores de incrustación que son objeto de la presente invención, presentan una notable eficacia y su utilización no exige ningún tratamiento previo de las paredes internas de los reactores. Son ya totalmente eficaces cuando se utilizan aproximadamente 7 partes por millón de ellos, con relación al agua. Además, comprenden
30 un gran número de compuestos, que no presentan ningún efec-

to secundario nefasto en lo que concierne al aspecto del polímero, de su color, su olor, su estabilidad al calor y a la luz, y su aptitud para ser empleados en el embalaje de alimentos.

5 Los polímeros obtenidos según la presente invención pueden ser utilizados para todas las aplicaciones habituales de este género de productos y, especialmente, en la fabricación de objetos tales como frascos o perfiles, según las técnicas convencionales de extrusión-soplado y de extrusión, por ejemplo.

10 Los ejemplos que siguen están destinados a ilustrar la invención y no sirven de ningún modo para limitarla.

15 Ejemplos 1 a 5

Los ejemplos 1, 2, 3 y 4 son realizados según la invención. El ejemplo 5(R) se da a título comparativo.

20 Se utiliza un reactor de laboratorio, de acero inoxidable, de 3 litros de capacidad, provisto de una doble envolvente, por la que circula un fluido portador de calor, y de un agitador de paletas convencional de acero inoxidable.

25 Las superficies internas del reactor se limpian mediante un lavado con tetrahidrofurano, seguido de una pirólisis realizada por calentamiento de la pared a 400°C, durante 30 minutos. El reactor se decapa seguidamente por medio de un baño fluoronítrico y, después, se
30 lava cinco veces con agua desmineralizada.

En el reactor se introducen sucesivamente, 1.500 gramos de agua desmineralizada y 10 mg de sal de sodio de un ácido sulfónico (ejemplos 1, 2, 3 y 5 (R)), respectivamente 10 mg de un ácido sulfónico (ejemplo 4). Seguidamente, se introducen 1,65 g de alcohol polivinílico. Se pone en marcha el agitador. Seguidamente, se practica el vacío, dos veces en el reactor (hasta 100 mm de mercurio absolutos) y, entre las dos operaciones, se barre el reactor con nitrógeno de calidad técnica, a la presión de 1360 mm de mercurio absolutos. Se introducen 1.000 g de cloruro de vinilo y, seguidamente, 500 mg de peroxidicarbonato de dietilo. Se calienta el medio de polimerización hasta 61°C, a la velocidad de 1°C por minuto.

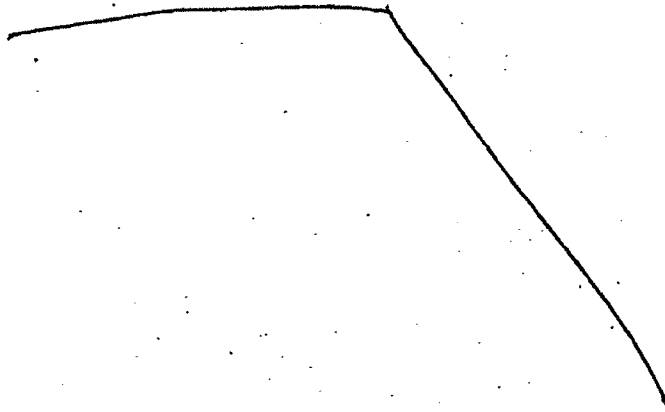
Se mantiene el medio de polimerización a 61°C, bajo agitación, hasta que la presión desciende 3,5 kg/cm² absolutos. Se detiene entonces la polimerización, disminuyendo la presión en el reactor y evaporando el cloruro de vinilo no polimerizado. Se enfría y se recoge el polímero mediante filtración por succión, seguida de secado.

La Tabla I siguiente, precisa la naturaleza del inhibidor de incrustación empleado, así como el resultado de la inspección de las superficies internas del reactor, al final del ciclo de polimerización.

TABLA I

Ejemplo Nº	Inhibidor de incrustación	Resultado de la inspección
1	para-xilenosulfonato	Ningún ensuciamiento de las paredes
2	α -naftalenosulfonato	Ningún ensuciamiento de las paredes
3	triclorobencenosulfonato	Ligero ensuciamiento; las paredes están revestidas de una delgada película continua
4	Acido 2-(para-amino)-anilino-5-aminobencenosulfónico	Ningún ensuciamiento de las paredes
5(R)	Sulfosuccinato de dioctilo	Ensuciamiento importante; las paredes están revestidas de un depósito grueso y adherente.

Estos resultados muestran la superioridad de los aniones derivados de ácidos arilsulfónicos y, más en particular, la de los aniones derivados de los ácidos para-xilenosulfónico, alfa-naftalenosulfónico y 2(para-amino)anilino-5-amino-bencenosulfónico, en comparación con los compuestos orgánicos sulfurados y, más en particular todavía, en comparación con los ácidos sulfónicos no aromáticos.



REIVINDICACIONES

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:

5
10
15
20
25
30

1ª.- Procedimiento para la polimerización en suspensión acuosa de monómeros vinílicos halogenados, con intervención de iniciadores liposolubles generadores de radicales libres, en presencia de una cantidad eficaz de un inhibidor de incrustación derivado de un compuesto orgánico sulfurado, caracterizado porque el inhibidor de incrustación se elige entre los aniones derivados de ácidos arilsulfónicos.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los aniones derivan de un ácido arilmonosulfónico.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los aniones derivan de un ácido arildisulfónico.

4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el radical arilo del ácido arilsulfónico deriva de un hidrocarburo aromático monocíclico sustituido por agrupamientos elegidos entre los agrupamientos alcohol, cicloalcohol y tiol.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque los agrupamientos de sustitución, se eligen entre los agrupamientos alcohol que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª, 2ª y 4ª, caracterizado porque los aniones derivan del ácido para-xileno-sulfónico.

5 7ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el radical arilo del ácido arilsulfónico, deriva de un hidrocarburo aromático monocíclico sustituido por agrupamientos elegidos entre los agrupamientos amino y anilino.

10 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque los agrupamientos de sustitución anilino, se eligen entre los agrupamientos (amino)anilino.

15 9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª, 2ª y 7ª, caracterizado porque los aniones derivan del ácido 2(para-amino)anilino-5-aminobenceno-sulfónico.

20 10ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el radical amino del ácido arilsulfónico, deriva de un hidrocarburo aromático que comprende por lo menos dos ciclos condensados.

11ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª, 2ª y 10ª, caracterizado porque los aniones derivan del ácido alfa-naftalenosulfónico.

25 12ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque los aniones se introducen en el medio de polimerización, en forma de sales alcalinas de los ácidos arilsulfónicos correspondientes.

30 13ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque los

aniones se introducen en el medio de polimerización, en forma del ácido arilsulfónico correspondiente.

5 14ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado porque los aniones se introducen en el medio de polimerización antes que los monómeros vinílicos halogenados.

10 15ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque los aniones se introducen en el medio de polimerización, antes que los iniciadores, oleosolubles generadores de radicales libres.

15 16ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado porque los aniones se emplean a razón de por lo menos una parte por millón con relación al agua presente en el medio de polimerización.

20 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16ª, caracterizado porque los aniones se emplean a razón de por lo menos 5 partes por millón, con relación al agua presente en el medio de polimerización.

25 18ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª, caracterizado porque los aniones se emplean a razón de menos de 100 partes por millón, con relación al agua presente en el medio de polimerización.

19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18ª, caracterizado porque los aniones se emplean a razón de menos de 50 partes por millón con relación al agua presente en el medio de polimerización.

30 20ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 19ª, caracterizado porque los

aniones se emplean a razón de por lo menos 5 mg por metro cuadrado de superficie metálica interna de los reactores.

21ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 20ª, caracterizado porque los aniones se introducen en el medio de polimerización, antes de que éste sea calentado para iniciar la reacción de polimerización.

22ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 21ª, caracterizado porque se aplica a la polimerización de monómeros vinílicos halogenados, elegidos entre los monómeros fluorados y clorados derivados del etileno.

23ª.- Procedimiento según la reivindicación 22ª, caracterizado porque se aplica a la polimerización del cloruro de vinilo.

24ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 23ª, caracterizado porque se aplica a la fabricación de polímeros que contienen por lo menos un 80% en moles de unidades derivadas de monómeros vinílicos halogenados.

25ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION EN SUSPENSION ACUOSA DE MONOMEROS VINILICOS HALOGENADOS".

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

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

Madrid, 14.DIC.1977

P.A.

Alberio de Elizaburu
Por Poder.

30

05127

I F-T.