



ESPAÑA

20 SET. 1978

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

10 ES

11

21

22

NUMERO	466.491
FECHA DE PRESENTACION	31-1-1978

10 A1

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
76676	1-2-1977	Luxemburgo
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION EN DISPERSION ACUOSA DE MONOMEROS VINILICOS HALOGENADOS"		
71 SOLICITANTE (S)		
SOLVAY & CIE		(S.77/3)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruselas, Bélgica		
72 INVENTOR (ES)		
Daniel TYTGAT y Stéphane NOEL		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.-67.955)

jga

POOR  
QUALITY

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

5 Habitualmente, los monómeros vinílicos halogenados se polimerizan en forma de gotitas dispersadas en el agua gracias a una agitación mecánica y a la presencia de agentes de dispersión (agentes dispersantes o emulsionantes), con la intervención de iniciadores de polimerización liposolubles (polimerización en suspensión) o hidrosolubles (polimerización en emulsión). La polimerización se efectúa en general según un procedimiento discontinuo en reactores de cuba de acero provistos de un agitador de paletas y eventualmente de deflectores.

10 En estas técnicas de polimerización convencional, y más particularmente en la polimerización en suspensión, se forman en el curso de la polimerización depósitos sólidos de polímero, generalmente denominados "costras", que se adhieren fuertemente a las superficies internas de los reactores (cubas, agitadores, deflectores). Se designa generalmente este fenómeno con el nombre de "incrustación".

15 La incrustación es extremadamente nefasta. En efecto, las costras que recubren el interior de la cuba reducen la cantidad de calorías que es posible retirar por el fluido portador de calor que circula en el interior de la doble envoltura. De ello resulta que la productividad se ve disminuida, dado que es preciso utilizar velocidades de polimerización más bajas que si no se produjeran incrustaciones.

20 Además, sucede frecuentemente que en el curso

de la polimerización las costras se desprenden parcialmente y contaminan los polímeros obtenidos que contienen entonces nódulos infusibles provenientes de las costras, denominados comúnmente "ojos de pescado".

5 Por último, la incrustación, que se produce siempre de manera irregular, hace más difícil la conducción 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 hace a menudo 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, en energía y en materiales, que inmoviliza largo tiempo el reactor de polimerización.

15 Es por esto por lo que se ha intentado evitar que se produzca la incrustación añadiendo al medio de polimerización diversos aditivos que tienen un efecto inhibitorio sobre la formación de las costras. Así, en la patente belga 837.056, presentada 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) al menos un compuesto orgánico polar tal como por ejemplo un compuesto orgánico oxigenado y b) al menos un compuesto seleccionado entre los halogenuros, los hidróxidos, los óxidos y los carboxilatos inferiores de los elementos metálicos que pertenecen a los períodos 2 a 6 de los grupos IIb y III a VII de la tabla periódica y los óxidos derivados de estos mismos elementos. Con el fin de mo-

20  
25  
30

5 jorar la eficacia del tratamiento, se añade, además, una  
solución o una dispersión de los compuestos a) y/o b) al  
medio de polimerización. Para que el tratamiento de las  
paredes reduzca eficazmente la formación de costras, es  
10 indispensable por otra parte poner en contacto los compues-  
tos a) y b) uno con otro a una temperatura de 50°C como mí-  
nimo. Para hacer esto, se calientan las soluciones o las  
dispersiones de estos compuestos previamente a su aplica-  
ción sobre las paredes, o se aplican en frío dichas solu-  
15 ciones o dispersiones y se calientan a continuación las  
paredes revestidas. En todos los casos, el tratamiento pre-  
vio de las paredes constituye una operación que perjudica  
a la productividad de las instalaciones de polimerización.  
Además, la eficacia del tratamiento no es generalmente to-  
tal.

20 La Sociedad Solicitante ha encontrado ahora un  
procedimiento simple y eficaz para reducir la incrustación  
de los reactores utilizados en la polimerización en disper-  
sión acuosa de los monómeros vinílicos halogenados. Este  
procedimiento es resultado de la selección de una clase de  
25 compuestos orgánicos polares, y más particularmente de una  
clase de compuestos orgánicos oxigenados, cuya eficacia es  
total, sin que sea necesario aplicarlos en caliente sobre  
las paredes de los reactores de polimerización o utilizar-  
los en combinación con compuestos derivados de metales.

30 La presente invención se refiere, así pues, a  
un procedimiento para la polimerización en dispersión, acuo-  
sa de monómeros vinílicos halogenados con la intervención  
de iniciadores de polimerización de tipo radical en presen-  
cia de una cantidad eficaz de un inhibidor de incrustación

derivado de un compuesto orgánico oxigenado en el que el inhibidor de incrustación se selecciona entre los aniones derivados de ácidos arilcarboxílicos y arilalcoholcarboxílicos.

5 Los aniones utilizados como inhibidores de incrustación según la presente invención pueden derivarse de cualquier ácido arilcarboxílico o arilalcoholcarboxílico que comprenda en su molécula o bien al menos un grupo carboxílico -COOH unido directamente a un átomo de carbono  
10 constitutivo de un núcleo aromático hidrocarburado, o bien al menos un grupo carboxílico -COOH unido por intermedio de una cadena de alcoholeno a un átomo de carbono constitutivo de un núcleo aromático hidrocarburado. Por ácido arilcarboxílico y arilalcoholcarboxílico, se entiende, por  
15 tanto, designar tanto los ácidos aril- y arilalcoholmonocarboxílicos como los ácidos aril- y arilalcoholdicarboxílicos y los ácidos aril- y alcoholpolicarboxílicos. No obstante, se utilizan con preferencia aniones derivados de ácidos aril- ó arilalcoholmonocarboxílicos y de ácidos  
20 aril- ó arilalcoholdicarboxílicos y, más particularmente todavía, los derivados de ácidos arilmonocarboxílicos o arilalcoholmonocarboxílicos. Aniones muy particularmente preferidos son los derivados de ácidos arilmonocarboxílicos.

25 El radical arilo de los ácidos arilcarboxílicos y de los ácidos arilalcoholcarboxílicos puede derivarse, por otra parte, indiferentemente de un hidrocarburo aromático monocíclico, sustituido o no, o de un hidrocarburo aromático policíclico, sustituido o no, con anillos  
30 condensados o no.

En el caso en que el radical arilo se deriva de un hidrocarburo aromático sustituido, los mejores resultados se obtienen con sustituyentes que son donantes de electrones por efecto inductor, tales como por ejemplo grupos alcohol, cicloalcohol y tioalcohol, y más particularmente todavía los grupos alcohol que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono.

El radical alcoholeno de los ácidos arilalcohol-carboxílicos puede, por lo demás, derivarse indiferentemente de un hidrocarburo alifático, sustituido o no. Generalmente, el número de átomos de carbono del radical alcoholeno no es superior a 4.

Ejemplos de aniones utilizables según la presente invención son los derivados de los ácidos benzoico, halogenobenzoicos, nitrobenzoicos, monometilbenzoicos (ácidos tolúicos), dimetilbenzoicos (ácidos xílicos), trimetilbenzoicos (ácidos prehnitílicos,  $\beta$  y  $\gamma$ -isodurílicos), mono-, bis- y tris-(terc.butil)benzoicos, formilbenzoicos, benzilbenzoicos, salicílico, halogenosalicílicos, bifenilcarboxílicos, antracencarboxílicos, bencenodicarboxílicos (ftálico, isoftálico y tereftálico), halogenobencenodicarboxílicos, nitrobencenodicarboxílicos, antracenodicarboxílicos, trimélico, trimésico, trimesítico, fenilacético ( $\alpha$ -tolúico), metil- $\alpha$ -tolúicos, difenilacético, difenilhidroxiacético (bencílico), fenilpropanoico, difenilpropanoico, difenilhidroxipropanoicos.

De entre todos los aniones utilizables según la presente invención, los más eficaces son los derivados de los ácidos arilmonocarboxílicos cuyo radical arilo deriva del benceno o de benceno sustituido por grupos donan-

tes de electrones por efecto inductor tales como se han definido arriba.

Aniones particularmente preferidos son, por tanto, aquéllos que derivan del ácido benzoico y de sus derivados de sustitución alcoholados, más particularmente metilados, tales como los ácidos tolúicos y xílicos.

Los aniones pueden emplearse en el procedimiento según la presente invención en la forma de cualquier compuesto que sea soluble en el agua y que se disocie en ella para formar los aniones definidos arriba. En particular, se pueden generar los aniones a partir de los ácidos arilcarboxílicos o arilalcoholcarboxílicos correspondientes y de sus sales. Entre éstas, se da la preferencia a las sales alcalinotérreas y más todavía a las sales alcalinas, de potasio y de sodio por ejemplo. Ventajosamente, se emplea el inhibidor de incrustación en la forma de sales alcalinas de los ácidos arilcarboxílicos o arilalcoholcarboxílicos correspondientes, y más particularmente todavía las sales de sodio.

El procedimiento según la invención se aplica a la polimerización de los monómeros vinílicos halogenados. Por monómeros vinílicos halogenados, se entiende designar todos los monómeros polimerizables por polimerización de tipo radical que poseen una insaturación olefínica terminal y sustituidos por al menos un halógeno. Con preferencia, estos monómeros se seleccionan entre los derivados sustituidos del etileno y comprenden sólo dos átomos de carbono. A título de ejemplos de tales 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 con preferencia a la polimerización de monómeros vinílicos fluorados y clorados. Aquélla es particularmente conveniente para polimerizar los monómeros vinílicos clorados, y muy especialmente el cloruro de vinilo.

Por polimerización, se entiende designar tanto la homopolimerización de los monómeros vinílicos halogenados como su copolimerización entre sí o con otros monómeros copolimerizables con ellos. A título de ejemplos de éstos 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 glicidilo, los nitrilos insaturados tales como el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo, diésteres insaturados tales como el maleato de dibutilo, los ésteres alílicos tales como el acetato de alilo, las amidas insaturadas tales como la acrilamida, los derivados estirénicos y las  $\alpha$ -olefinas tales como el etileno y el propileno.

No obstante, la invención se aplica con preferencia a la fabricación de polímeros que contienen al menos 50% en moles, y más particularmente al menos 80% en moles, de unidades derivadas de monómeros vinílicos halogenados en su molécula.

La invención se aplica tanto a la fabricación de copolímeros estadísticos como a la de copolímeros de bloques injertados.

Se puede utilizar el procedimiento de acuerdo con la invención en todas las técnicas de polimerización en las que los monómeros vinílicos halogenados estén dis-

persados en forma de gotitas en una fase acuosa líquida. En particular, se puede utilizar aquél en la polimerización en emulsión acuosa. En este caso, se puede utilizar como agente de dispersión cualquier agente emulsionante y, en particular, los agentes emulsionantes aniónicos tales como el bencilsulfonato de sodio o el dodecibencenosulfonato de sodio, y los agentes emulsionantes no iónicos. Puede utilizarse también cualquier iniciador de polimerización de tipo radical hidrosoluble y en particular los persulfatos.

Sin embargo, el problema de la incrustación se presenta de manera particularmente aguda en las técnicas de polimerización en suspensión acuosa y en microsuspensión, en las cuales se utilizan iniciadores de polimerización liposolubles.

En la polimerización en suspensión, se utilizan generalmente como agentes de dispersión agentes dispersantes convencionales tales como sólidos dispersados finamente, gelatinas, éteres celulósicos solubles en agua, polímeros sintéticos como poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados, polivinilpirrolidona, copolímeros acetato de vinilo-anhídrido maleico y sus mezclas. Es posible también, al mismo tiempo que los agentes dispersantes, utilizar agentes tensioactivos. La cantidad de agente dispersante utilizada varía en general entre 0,5 y 1,5 por mil en peso con relación al agua.

En la polimerización en microsuspensión, denominada todavía algunas veces en dispersión acuosa homogeneizada, se realiza una emulsión de gotitas de monómeros, gracias a una agitación mecánica poderosa y habitualmente

en presencia de agentes emulsionantes de la misma naturaleza que los mencionados más arriba, y se realiza la polimerización con intervención de iniciadores liposolubles.

5 No importa qué iniciador liposoluble pueda utilizarse en la polimerización en suspensión o en microsuspensión. A título de ejemplos, se pueden citar los peróxidos tales como el peróxido de di-terc.butilo, el peróxido de lauroilo y el peróxido de acetilciclohexilsulfonilo, los compuestos azoicos tales como el azo-bis-isobutironitrilo y el azo-bis-2,4-dimetilvaleronitrilo, los peroxidicarbonatos de dialcoholo tales como los peroxidicarbonatos de dietilo, de diisopropilo, de dicitclohexilo y de di-terc. 10 butilciclohexilo, y los alcoholboros. En general, estos iniciadores se emplean a razón de 0,01 a 1% en peso con relación a los monómeros. 15

Es particularmente ventajoso aplicar el procedimiento de acuerdo con la invención a la polimerización en suspensión acuosa, y más particularmente todavía a la polimerización en suspensión acuosa con intervención de peroxidicarbonatos de dialcoholo, solos o en mezcla con otros iniciadores oleosolubles. Ventajosamente, se utilizan peroxidicarbonatos de dialcoholo cuyos radicales alcoholo, diferentes o idénticos y eventualmente sustituidos, por ejemplo por átomos de halógeno, contienen de 1 a 6 átomos de carbono y, con preferencia, de 1 a 4 átomos de carbono. Un peroxidicarbonato particularmente preferido es el peroxidicarbonato de dietilo. 20 25

Además de agentes dispersantes y de iniciadores, el medio de polimerización puede comprender todavía diversos aditivos normalmente utilizados en las técnicas conven- 30

cionales de polimerización en dispersión acuosa. A título de ejemplos de semejantes aditivos, se pueden citar los tampones, 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 de reforzamiento o que facilitan la utilización de los polímeros.

Las condiciones operatorias del procedimiento de polimerización de acuerdo con la invención no difieren de las utilizadas habitualmente. Así es como, 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 inferior en general a 15 kg/cm<sup>2</sup>. El pH es en general ácido, por ejemplo, comprendido entre 2 y 7. La cantidad de agua utilizada es en general tal que el peso total de los monómeros representa 20 a 50% del peso total del agua y de los monómeros.

En general, la polimerización de los monómeros vinílicos halogenados se realiza en modalidad discontinua siguiendo ciclos en los cuales se comienza por introducir el agua, y a continuación los diferentes componentes del medio de reacción (agentes dispersantes o emulsionantes, iniciadores, monómeros, etc.). De acuerdo con un modo de realización preferido de la invención, el inhibidor de incrustación se introduce en el medio de polimerización antes que todo monómero vinílico halogenado; obteniéndose los mejores resultados cuando se introduce aquél antes de todo iniciador igualmente. Para hacer esto, es suficiente añadir el inhibidor de incrustación después que se ha introducido el agua, eventualmente al mismo tiempo que los agen-

tes dispersantes o emulsionantes.

Se puede introducir también el inhibidor de incrustación en el medio de polimerización en varias veces en el transcurso de la polimerización o continuamente.

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

15 Cuando la polimerización se lleva a cabo de modo continuo, el inhibidor de incrustación es introducido con preferencia también de manera continua en el medio de polimerización.

Las cantidades de inhibidor de incrustación a utilizar pueden variar en gran medida, particularmente en función de la naturaleza de los monómeros y del estado de las superficies internas de los reactores utilizados. En  
20 general, se utiliza una cantidad de inhibidor de incrustación tal que el medio de polimerización contiene del mismo al menos 0,1 partes por millón (ppm) con relación al agua. Con preferencia, el medio de polimerización contiene al  
25 menos 1 ppm de inhibidor con relación al agua. Los mejores resultados se obtienen cuando el medio de polimerización contiene al menos 5 ppm de inhibidor de incrustación con relación al agua.

30 No hay inconveniente alguno en utilizar cantidades elevadas de inhibidor de incrustación. Sin embargo, en general es inútil sobrepasar en el medio de polimeriza-

ción un contenido igual a 10.000 ppm de inhibidor de incrustación con relación al agua. La mayor parte de las veces, es suficiente un contenido igual a 1000 ppm como máximo. En la casi totalidad de los casos, es desde luego suficiente un contenido igual a 100 ppm como máximo. Habitualmente, no se sobrepasa un contenido igual a 50 ppm como máximo.

De acuerdo con un modo de realización preferido de la invención, se utilizan aproximadamente 5 a 50 ppm, y más particularmente todavía aproximadamente 5 a 25 ppm, de inhibidor de incrustación con relación al agua presente en el medio de polimerización.

Se ha observado que una cierta cantidad de inhibidor de incrustación se absorbe sobre las superficies metálicas internas de los reactores de polimerización. Por esto, se prefiere que el medio de polimerización contenga una cantidad de inhibidor de incrustación al menos igual a 1 mg por metro cuadrado de superficie metálica interna, y con preferencia al menos igual a 5 mg/m<sup>2</sup>. Debido también a esto, una cierta cantidad de inhibidor de incrustación puede quedar absorbida sobre las superficies metálicas internas de los reactores al final de un ciclo de polimerización y ejercer sus efectos durante el ciclo siguiente. Se puede tener en cuenta esta cantidad y reducir la cantidad añadida durante el ciclo siguiente.

Cuando se comienza a utilizar el procedimiento de acuerdo con la invención en un reactor determinado, es interesante efectuar previamente una limpieza particularmente cuidadosa de las superficies internas. Para hacer esto, pueden utilizarse disolventes particularmente efica-

ces de los polímeros que forman las costras, una pirólisis de las paredes, un decapado o incluso un repulimentado.

Los inhibidores de incrustación que constituyen el objeto de la presente invención presentan una eficacia notable, y su utilización no exige ningún tratamiento previo de las paredes internas de los reactores. Aquéllos son ya totalmente eficaces cuando se utilizan 7 ppm aproximadamente de los mismos con relación al agua. Además, aquéllos comprenden un gran número de compuestos que no presentan ningún efecto secundario perjudicial por lo que concierne al aspecto del polímero, su color, su olor, su estabilidad al calor y a la luz, y su aptitud para ser empleado en el envasado de alimentos.

Los polímeros obtenidos de acuerdo con la presente invención pueden utilizarse para todas las aplicaciones habituales de este género de productos y especialmente para la fabricación de objetos tales como botellas o perfiles de acuerdo con las técnicas convencionales de extrusión-soplado y de extrusión, por ejemplo.

Los ejemplos que siguen están destinados a ilustrar la invención y no sirven en absoluto para limitarla.

#### Ejemplos 1 a 5(R)

Los ejemplos 1 a 4 se realizan de acuerdo con la invención. El ejemplo 5(R) se da a título comparativo.

Se utiliza un reactor de laboratorio de acero inoxidable de 3 litros de capacidad, provisto de una doble envolvente en cuyo interior circula un fluido portador de calor, y de un agitador de paletas convencional de acero

inoxidable. Las superficies internas del reactor se limpian por un lavado mediante tetrahidrofurano seguido por una pirólisis realizada por calentamiento de la pared a 400°C durante 30 minutos. El reactor se somete a continuación a decapado por medio de un baño fluonítrico, y a continuación se enjuaga 5 veces con agua desmineralizada.

Se introducen sucesivamente en el reactor 1500 g de agua desmineralizada y 10 mg de sal de sodio de un ácido carboxílico. Se introducen a continuación 1,65 g de poli(alcohol vinílico). Se pone en marcha el agitador. Se hace a continuación dos veces el vacío en el reactor (a 100 mm de mercurio absolutos) y, entre las dos operaciones, se barre el reactor con nitrógeno técnico a la presión de 1360 mm de mercurio absolutos. Se introducen 1000 g de cloruro de vinilo y a continuación 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 cae por debajo de 3,5 kg/cm<sup>2</sup> absolutos. Se detiene entonces la polimerización por reducción de la presión en el reactor y vaporización del cloruro de vinilo no polimerizado. Se enfría, y se recoge el polímero por filtración con succión seguida de secado.

La Tabla I siguiente precisa la naturaleza del carboxilato de sodio utilizado así como el resultado de la inspección de las superficies internas del reactor al final del ciclo de polimerización.

TABLA I

<u>Ejemplo Nº</u>	<u>Carboxilato de sodio</u>	<u>Resultado de la inspección</u>
1	benzoato	ausencia de incrustaciones
2	orto-bromobenzoato	incrustaciones poco importantes en la parte alta del auto-clave.
3	orto-toluenato	ausencia de incrustaciones
4	2,4-xilato	ausencia de incrustaciones
5(R)	acetato	depósitos importantes sobre la pared

Estos ejemplos demuestran la superioridad de los aniones derivados de ácidos arilcarboxílicos, y más particularmente la de los aniones derivados del ácido benzoico y de sus derivados de sustitución metilados sobre compuestos orgánicos oxigenados y más particularmente sobre ácidos carboxílicos no aromáticos.

15

20

25

30

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:

1ª.- Un procedimiento para la polimerización en dispersión acuosa de monómeros vinílicos halogenados con intervención de iniciadores de polimerización de tipo radical en presencia de una cantidad eficaz de un inhibidor de incrustación derivado de un compuesto orgánico oxigenado, caracterizado por el hecho de que el inhibidor de incrustación se selecciona entre los aniones derivados de los ácidos arilcarboxílicos y arilalcoholcarboxílicos.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que los aniones se derivan de un ácido seleccionado entre los ácidos arilmonocarboxílicos, arilalcoholmonocarboxílicos, arildicarboxílicos y arilalcoholdicarboxílicos.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que los aniones se derivan de un ácido seleccionado entre los ácidos arilmonocarboxílicos y arilalcoholmonocarboxílicos.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado por el hecho de que los aniones se derivan de un ácido arilmonocarboxílico.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que el radical arilo de los ácidos arilcarboxílicos y arilalcoholcarboxílicos se deriva de un hidro-

carburo aromático monocíclico seleccionado entre el benceno y el benceno sustituido por grupos donantes de electrones por efecto inductor.

5 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, caracterizado por el hecho de que los grupos donantes de electrones se seleccionan entre los grupos alcohol, cicloalcohol y tioalcohol.

10 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado por el hecho de que los grupos donantes de electrones se seleccionan entre los grupos alcohol que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono.

15 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª, 4ª y 5ª, caracterizado por el hecho de que los aniones se derivan del ácido benzoico.

9ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª, 4ª y 5ª a 7ª, caracterizado por el hecho de que los aniones se derivan de un ácido seleccionado entre los ácidos tolúicos y xílicos.

20 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado por el hecho de que los aniones se introducen en el medio de polimerización en la forma de sales alcalinas de los ácidos carboxílicos correspondientes.

25 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado por el hecho de que los aniones se introducen en el medio de polimerización en la forma del ácido carboxílico correspondiente.

30 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cual-

quiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado por el hecho de que los aniones se introducen en el medio de polimerización antes que los monómeros vinílicos halogenados.

5                    13ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado por el hecho de que los aniones se introducen en el medio de polimerización antes que los iniciadores de polimerización de tipo radical.

10                   14ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado por el hecho de que los aniones se utilizan a razón de al menos 1 ppm con relación al agua presente en el medio de polimerización.

15                   15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14ª, caracterizado por el hecho de que los aniones se utilizan a razón de al menos 5 ppm con relación al agua presente en el medio de polimerización.

20                   16ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado por el hecho de que los aniones se utilizan a razón de menos de 50 ppm con relación al agua presente en el medio de polimerización.

25                   17ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 16ª, caracterizado por el hecho de que los aniones se utilizan a razón de al menos 5 mg por metro cuadrado de superficie metálica interna de los reactores.

30                   18ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª, caracterizado por

el hecho de que los aniones se introducen en el medio de polimerización antes que éste se caliente para hacer que se inicie la reacción de polimerización.

5 19ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 18ª, caracterizado por el hecho de que el mismo se aplica a la polimerización de monómeros vinílicos halogenados seleccionados entre los monómeros fluorados y clorados derivados del etileno.

10 20ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19ª, caracterizado por el hecho de que el mismo se aplica a la polimerización del cloruro de vinilo.

15 21ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 20ª, caracterizado por el hecho de que el mismo se aplica a la fabricación de polímeros que contienen al menos 80% en moles de unidades derivadas de monómeros vinílicos halogenados.

20 22ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 21ª, caracterizado por el hecho de que el mismo se aplica a la polimerización en suspensión acuosa.

25 23ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza como iniciador un peroxidicarbonato de dialcoholo cuyos radicales alcoholo contienen de 1 a 6 átomos de carbono.

24ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA 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.

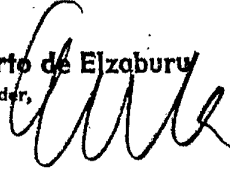
Esta Memoria consta de veinte hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 08.FEB.1978

P.A.

5

**Alberto de Elzoburu**  
Por Poder,



10

15

20

25

30

30018

I F-T.