

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



2 OSET. 1978

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

**PATENTE DE INVENCION**

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	467.0657	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	8-3-78	

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
PC. 9324	8 de marzo de 1.977	Australia.

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

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE MONOMEROS DE HALURO DE VINILO EN DISPERSION ACUOSA.

(71) SOLICITANTE (S)
ICI AUSTRALIA LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1 Nicholson Street, Melbourne, Victoria, Australia.

(72) INVENTOR (ES)
BORIS ENGLIN.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la polimerización de monómeros de haluro de vinilo, tal como cloruro de vinilo, en dispersión acuosa, y con un reactor en donde se puede realizar dicho proceso de polimerización.

5 Por el término "polimerización en dispersión acuosa" se quiere dar a entender la polimerización en emulsión acuosa o suspensión acuosa (incluyendo microsuspensión acuosa), opcionalmente en presencia de coloides, tal como alcohol polivinílico, y/o surfactantes.

10 Cuando la reacción se efectúa del modo usual, es bien conocido que surge un problema consistente en que las superficies interiores del reactor se revisten con material polimérico tenazmente adherido, conocido como acumulación. La formación de la acumulación tenazmente adherida es indeseable desde el punto de vista de conseguir una transferencia térmica eficaz para enfriar y calentar el contenido del reactor, utilización eficaz del monómero, control eficaz y monitorización de la reacción de polimerización, así como una calidad aceptable del polímero (a la vista de la contaminación producida por las partículas desprendidas de la acumulación).

15 Este depósito, que varía en espesor, dureza y grado de adhesión al metal, está compuesto de polímero en diversas formas físicas diferentes. El tipo principal, particularmente desde el punto de vista de limpieza rutinaria, es una película dura situada sobre toda la superficie del reactor. El espesor de esta película varía de un lote a otro pero normalmente es de algunas milésimas de milímetro de espesor. Los otros tipos consisten en terrones duros o blandos que se acumulan localmente en el reactor o polvo que en general está más distribuido. Los terrones o grumos blandos están compuestos de material que ha

escapado del proceso de lavado y que son comparativamente fáciles de eliminar. Se cree que los terrones duros se originan como aquel material blando que ha permanecido en el reactor durante más de un ciclo o simplemente por polimerización de cloruro de vinilo en un área de agitación muy alta o muy baja, es decir un área en donde es ineficaz la protección normal de gotas del agente de granulación. Normalmente se encuentran en las puertas del techo, sobre los soportes de los pisos, sobre el impulsor o en realidad en cualquier área en donde exista una severa discontinuidad con respecto a la superficie del reactor. Resultan muy difíciles de eliminar, requiriendo normalmente un martillo y cincel. Se puede formar un tipo de acumulación similar, cuando se limpia un reactor de modo inadecuado, mediante crecimiento o desarrollo sobre la piel acumulada restante. Este tipo de acumulación, junto con los terrones de los impulsores, etc., puede desunirse por sí mismo de la pared del reactor durante un ciclo y ha de ser eliminada manualmente del reactor a intervalos frecuentes, ya que de otro modo se produciría el bloqueo de la válvula o líneas de transferencia de lechada. Se sabe que la cantidad de acumulación producida es mucho mayor si el reactor se limpia inadecuadamente. La acumulación de tipo polvo se encuentra frecuentemente adherida de modo muy firme a la superficie y se encuentra en su mayor espesor en o por encima del nivel de líquido del reactor en donde ha sido depositada por salpicadura.

Debido a los problemas relacionados con la transferencia térmica, control de polimerización y calidad del polímero, es necesario limpiar el reactor entre cada ciclo de polimerización, en donde el material depositado se elimina tan completamente como sea posible, por ejemplo mediante raspado o desincrustado a mano, limpieza con disolventes o lavado a presión. Esto

constituye un despilfarro en términos de los gastos de instalación y trabajo necesarios para llevar a cabo dicha limpieza y también en términos de la pérdida de productividad para un reactor dado que surge del tiempo necesario para efectuar la operación de limpieza.

Esta formación de acumulación, que aumenta con el tiempo de polimerización, constituye también una dificultad principal en el desarrollo de un proceso continuo, libre de inconvenientes, para la polimerización en dispersión acuosa de monómeros de haluro de vinilo, tal como cloruro de vinilo.

Se ha descubierto ahora un procedimiento según el cual los monómeros de haluro de vinilo, tal como cloruro de vinilo, pueden polimerizarse en dispersión acuosa, sin formación de acumulación o con una formación muy reducida.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la polimerización de monómeros de haluro de vinilo en dispersión acuosa, en donde la polimerización se efectúa en un reactor que tiene, depositada en sus superficies internas, una composición de revestimiento que comprende el producto de reacción de por lo menos un compuesto elegido del grupo (A) consistente en aminas monoméricas, con al menos un compuesto elegido del grupo (B) consistente en compuestos aromáticos sustituidos por grupos oxi y compuestos de tipo quinónico.

La reacción se efectúa en una temperatura inferior a 110°C y no se necesita catalizador. Conveniente, se puede usar una temperatura situada en la ambiente o justamente por encima de la misma.

Por el término aminas monoméricas se quiere dar a entender aminas alifáticas, tales como monoalquilaminas y dialquilaminas, y compuestos estructuralmente derivados de las mismas, y

aminas aromáticas primarias y secundarias y compuestos estructuralmente derivados de las mismas. Aminas típicas, adecuadas para usarse en el proceso de esta invención, son ácido p-aminobenzoico, p-toluidina, trioetanol-amina, tributilamina, fenotiazina y difenilamina. Preferiblemente la amina contiene al menos dos grupos amino por molécula, es decir poliamino aminas monoméricas. Poliamino aminas monoméricas alifáticas preferidas son trietilentetramina y tetraetilenpentamina.

Compuestos típicos (B) son hidroquinona, benzoquinonas y benzoquinonas sustituidas, pirogalol, fenol y fenoles para- y meta- sustituidos, cresoles, p-ter-butyl-catecol, ácido pícrico y resorcinol. Compuestos ((B) preferidos son pirogalol e hidroquinona.

Se ha encontrado que se obtienen resultados particularmente buenos cuando se eligen dos o más compuestos entre uno u otro o ambos de los grupos (A) y (B).

Según otro aspecto de esta invención, se eligen al menos dos compuestos del grupo (A) de modo que al menos uno de los compuestos sea una amina aromática y al menos otro compuesto sea una amina alifática, por ejemplo p-fenilendiamina y tetraetilpentamina.

Cualquier compuesto de los grupos (A) o (B) cuando se utiliza por si solo, es bastante menos eficaz que los productos de reacción de esta invención a la hora de proteger las superficies del reactor contra la acumulación, pudiendo retardar e incluso inhibir la polimerización deseada el empleo de dichos compuestos individuales. Por otra parte, los compuestos individuales son significativamente solubles en las emulsiones o suspensiones del reactor y, por tanto, se eliminan rápidamente de las paredes y superficies del reactor.

La relación del peso de cada compuesto al peso total de los compuestos seleccionados de (A) y (B) es del orden de 1:100 a 3:4.

5 Constituye una característica de esta invención el que una proporción principal de la composición de revestimiento permanece sobre las superficies y paredes internas del reactor, evitando o inhibiendo el desarrollo de acumulación. Algunas de las composiciones pueden proporcionar un revestimiento eficaz para una serie de polimerizaciones, sin necesidad de tener  
10 que volver a revestir dichas superficies antes de cada polimerización.

Según la invención se proporciona igualmente un reactor de polimerización que tiene superficies internas revestidas con una composición de revestimiento como anteriormente se  
15 ha definido.

Asimismo, la invención proporciona composiciones de revestimiento como las anteriormente definidas.

El producto de reacción de esta invención se prepara normalmente haciendo reaccionar compuestos elegidos de los  
20 grupos (A) y (B) en un disolvente o mezcla de disolvente. La elección del disolvente o disolventes no es expresamente crítica. Por ejemplo, el disolvente puede ser un alcohol tal como metanol, etanol, alcohol isopropílico y alcohol cetílico, una acetona tal como acetona, hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, benceno y xileno, un éster tal como acetato de etilo, acetato de butilo y ftalato de dioctilo, pudiéndose emplear una combinación  
25 de dos o más de los anteriores. Igualmente, es posible efectuar la reacción en ausencia de disolvente.

La reacción avanza rápidamente a temperatura ambiente, llegando a colorearse la solución, y normalmente el pro-  
30

ducto de reacción precipita. El producto de revestimiento se aplica entonces a las superficies interiores del reactor en forma de una dispersión o solución en un medio vehículo líquido que se deja o se hace evaporar, por ejemplo por calentamiento y/o evacuación o soplado de aire a través del reactor, para dejar un revestimiento adherente. Cuando se emplea el calentamiento, se mantiene la temperatura por debajo de 110°C. El medio vehículo líquido se puede elegir entre los disolventes anteriormente descritos.

La solución o dispersión del producto de revestimiento se puede aplicar a las superficies por cualquier medio conveniente, por ejemplo mediante pulverización, pintado, inmersión o inundación.

Según una modalidad preferida de esta invención se preparan dos soluciones, una de ellas conteniendo los compuestos del grupo (A) y la otra conteniendo compuestos del grupo (B). Las dos soluciones se pulverizan simultáneamente sobre las superficies internas calentadas del reactor de polimerización, de modo que se produzca el mezclado en aquella área en donde los dos chorros entran en contacto con la superficie. La reacción entre los compuestos de los dos grupos se produce entonces rápidamente para formar una capa tenazmente adherida de la composición de revestimiento.

Según otra modalidad preferida de esta invención, el producto de reacción se prepara bajo condiciones alcalinas. Si bien dichas condiciones se conseguirán en el caso de que la amina o aminas están presentes en cantidad suficiente, es preferible usar una cantidad añadida de un álcali inorgánico, tal como un carbonato de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalino o amónico, particularmente hidróxido sódico o potásico. La adición de dicho álcali inorgánico se puede realizar antes, durante o des-

pués del mezclado de los compuestos seleccionados de los grupos (A) y (B).

La preparación del producto de revestimiento se efectua preferiblemente en presencia de oxígeno. Este se suministra convenientemente exponiendo los constituyentes, de los cuales se deriva el producto, al aire circundante, pudiéndose realizar dicha exposición durante o después de la reacción, como por ejemplo en la modalidad en la cual el producto de revestimiento se prepara por pulverización simultánea de soluciones o dispersiones separadas de los compuestos del grupo (A) y del grupo (B). El oxígeno se puede suministrar también soplando o inyectando oxígeno u aire durante la preparación del producto de revestimiento. Está presente una quinona o compuesto de tipo quinónico como compuesto del grupo (B), dicho compuesto puede servir como agente oxidante.

La composición de revestimiento se puede aplicar a cualquier superficie interior del reactor que sea propensa a experimentar la formación de acumulación. Por ejemplo, se puede aplicar a la superficie interior del cuerpo principal del reactor, superficie interior del techo del reactor (que normalmente está por encima del nivel de líquido de la polimerización y que normalmente experimenta una acumulación tenaz), las superficies del sistema agitador (eje del agitador, paletas) y las superficies de proyecciones o protuberancias existentes en el interior del reactor, tales como tabiques y cubiertas de pozos para termopares. Puede indicarse que las composiciones de revestimiento usadas según la invención resultan excepcionalmente eficaces a la hora de evitar la acumulación por encima del nivel de líquido del medio de polimerización del reactor.

Si se instala un condensador en una zona del re-

5 recipiente de polimerización que esté en contacto con la fase gaseosa o si se instala fuera del recipiente conectándose al recipiente de polimerización, el condensador, así como el conducto que conecta el condensador con el recipiente de polimerización, tendría que ser similarmente tratado.

10 La composición se deposita preferiblemente sobre las superficies de forma muy fina. Se puede depositar como tal o disuelta en algún disolvente o diluida con un diluyente. Se recomienda que se deposite en una proporción de al menos  $0,1\text{g}/\text{m}^2$ . Si la cantidad de revestimiento depositado es inferior a  $0,001\text{g}/\text{m}^2$ , el efecto del tratamiento no es duradero, pero no existe límite superior alguno en relación con el espesor del revestimiento en tanto en cuanto no tenga efecto adverso alguno sobre las propiedades del haluro de polivinilo preparado. Por consiguiente, la composición se puede depositar en una proporción de, por ejemplo  $1\text{g}/\text{m}^2$  o más.

15 Con el fin de fijar ciertas composiciones de esta invención sobre las superficies de las paredes del recipiente, se pueden añadir a dichas composiciones diversos agentes de fijación. Dichos agentes de fijación vienen ejemplificados por los polímeros naturales y sintéticos, tales como cola, gelatina, derivados de celulosa, alcohol polivinílico y ácido poliacrílico, poliestireno; sustancias termoendurecibles tales como resina shellac, resinas fenólicas, resinas alquídicas, resinas epoxi, resinas uretánicas y aceite para barnizar madera.

20 Aunque la invención ha sido descrita haciendo referencia anteriormente a la polimerización de cloruro de vinilo, es aplicable igualmente a los monómeros de haluro de vinilo en general.

30 Por el término "monómeros de haluro de vinilo"

se quiere dar a entender aquellos monómeros polimerizables por radicales libres y que son olefinicamente insaturados en la posición alfa y sustituidos por al menos un átomo de halógeno. Estos monómeros se eligen preferiblemente entre derivados sustituidos de etileno y contienen solo dos átomos de carbono. Ejemplos de tales monómeros incluyen cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, clorotrifluoretileno y tetrafluoretileno, La invención se aplica conteniendo fluor o cloro, especialmente cloruro de vinilo.

Por el término "polimerización" se quiere dar a entender tanto la homopolimerización de los monómeros de haluro de vinilo como la copolimerización entre si o con otros monómeros copolimerizables con los mismos. Ejemplos de estos últimos incluyen ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, ésteres acrílicos tales como acrilato de metilo y metacrilato de butilo, nitrilos acrílicos tales como acrilonitrilo y metacrilato de nitrilo, diésteres insaturados tal como maleato de dietilo, ésteres alílicos tal como acetato de alilo, alfa-olefinas tales como etileno y propileno, ésteres vinílicos y compuestos de estireno.

Es preferible aplicar la invención a la producción de polímeros que contienen al menos 50% molar y más particularmente por lo menos 80% molar de unidades derivadas de monómeros de haluro de vinilo, en particular cloruro de vinilo.

La presente invención se puede emplear particularmente en cualquier técnica de polimerización en donde un monómero o monómeros se dispersan en forma de gotas en una fase acuosa líquida. Por ejemplo, se puede emplear para la polimerización en emulsión acuosa, en cuyo caso se puede emplear cualquier agente

emulsionante adecuado, y en particular un agente emulsionante iónico, tal como laurilsulfonato de sodio o dodecylbencenosulfonato de sodio, y agentes emulsionantes no iónicos. Igualmente, es posible usar cualquier iniciador de la polimerización por radicales libres, soluble en agua, y particularmente un persulfato.

La invención es también muy aplicable a la polimerización en suspensión y microsuspensión acuosa.

Se puede usar cualquier agente dispersante adecuado para la polimerización en suspensión acuosa y en particular sólidos finamente dispersados, gelatina, acetatos de polivinilos de diversos grados de hidrólisis, ésteres celulósicos solubles en agua y polivinilpirrolidonas. Estos agentes dispersantes se pueden emplear junto con otros agentes de superficie activa, si se desea. La cantidad empleada puede variar ampliamente y en general está comprendida entre 0,05 y 1,5% en peso, calculado con respecto al agua empleada.

Para la polimerización en suspensión acuosa, se puede emplear cualquier iniciador de polimerización por radicales libres adecuado, que sea soluble en el monómero. Ejemplos de estos iniciadores incluyen los compuestos peroxi tales como peróxido de di-tercbutilo, peróxido de lauroilo y peróxido de acetyl-ciclohexilsulfonilo, compuestos azo tales como azo-bis-isobutironitrilo y 2,2'-azo-bis-2,4-dimetilvaleronitrilo y alquilos de boro. Iniciadores de polimerización por radicales libres, solubles en monómeros, que son particularmente adecuados para utilizarse en el proceso de polimerización según la invención, son los peroxidicarbonatos de dialquilo cuyos radicales alquilo contienen hasta 20 átomos de carbono, tales como peroxidicarbonato de dietilo, peroxidicarbonato de diisopropilo y peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonatos de dicicloalquilo tal como

peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo) y compuestos  
azo tales como 2,2'-azo-bis-2,4-dimetilvalero nitrilo y azo-bis-  
isobutironitrilo. Estos iniciadores se pueden emplear en cantida-  
des convencionales, en general de 0,01 a 1% en peso, calculado  
5 con respecto al monómero.

La polimerización en dispersión acuosa homogeniza-  
da, conocida a veces como polimerización en microsuspensión, com-  
prende homogenizar mecánicamente una dispersión acuosa del monó-  
mero o monómeros en presencia de un agente de superficie activa  
10 (por ejemplo someténdola a una acción de esfuerzo cortante vio-  
lenta en un molino coloidal) y polimerizando la dispersión homo-  
genizada en presencia de un iniciador que es soluble en los mo-  
nómeros.

Los agentes emulsionantes e iniciadores solubles  
15 en monómeros, convencionales, pueden emplearse para la polimeri-  
zación en microsuspensión, tales como, por ejemplo, un agente  
emulsionante, catiónico similar al dodecilmencenosulfonato sódico,  
e iniciadores de tipo peróxido de dialconoilo, por ejemplo peró-  
xido de lauroilo.

Además de los agentes emulsionantes o dispersantes  
20 e iniciadores, las dispersiones acuosas (es decir, suspensiones,  
microsuspensiones y emulsiones) pueden contener uno o más aditi-  
vos que se utilizan frecuentemente en procesos convencionales  
para la polimerización en dispersión acuosa. Ejemplos de tales  
25 aditivos incluyen reguladores del tamaño de partícula, regulado-  
res del peso molecular, estabilizantes, plastificantes, agentes  
colorantes, agentes reforzantes y auxiliares del procesado.

Las condiciones operativas para la polimerización  
según la presente invención, pueden ser las utilizadas normalmen-  
30 te. Por ejemplo, en el caso de la polimerización de cloruro de

vinilo, la temperatura de polimerización es en general de 40 a 75°C siendo la presión generalmente inferior a 15 Kg/cm<sup>2</sup>.

La presente invención se ilustra ahora por los siguientes ejemplos. Salvo cuando se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

EJEMPLO I.-

Este ejemplo comparativo describe un proceso convencional usado como control en comparación con el proceso mejorado de la invención. Un reactor en forma de un recipiente a presión de acero inoxidable, de 7 litros de capacidad nominal, equipado con medios de calentamiento y refrigeración, se carga con 3.500 ml de agua desmineralizada, 2,4 g de un catalizador de peroxidicarbonato y 1,75 g de alcohol polivinílico (acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado). El contenido del recipiente se agita y el aire se separa por evacuación. Al recipiente evacuado se añaden 3.000 g del monómero de cloruro de vinilo y el contenido se calienta a 56°C. La temperatura se mantiene hasta que la caída de presión indica el final de la reacción de polimerización.

El gas residual se ventila, cayendo la lechada de cloruro de polivinilo en agua a través de una válvula situada en el fondo. Se abre la tapa y el polímero suelto restante se enjuaga con agua examinándose la deposición firme del polímero en el interior del recipiente.

Se encuentra un depósito de polímero firmemente unido a la pared, al eje del agitador y al pozo del termómetro. La acumulación es particularmente prominente en los contornos del contacto líquido-gas.

Para separar el depósito es necesario el empleo de una rasqueta. El depósito sobre el eje del agitador y sobre las

paletas del agitador, es particularmente difícil de eliminar, siendo necesario utilizar un cincel con un golpe suave de martillo para eliminar porciones particularmente duras de la acumulación.

5 El peso total del depósito constituye el 0,6% del monómero de cloruro de vinilo cargado al recipiente a presión.

EJEMPLO II.-

10 El reactor del ejemplo I se limpia totalmente y se lleva de nuevo a cabo la polimerización de cloruro de vinilo en la forma descrita en el ejemplo I, excepto que antes de proceder a la carga de los reactantes en el reactor todas las superficies internas, que habían sido limpiadas de acumulación, se revisten con una composición según la invención. Las superficies internas (paredes, paletas del agitador y eje del agitador, protuberancias, etc.) se calientan a una temperatura de unos 90°C y  
15 se revisten con una solución que contiene 1,5 g de hidroquinona y 1,5 g de tricetilentetraamina en un disolvente compuesto de 70 g de etanol y 30 g de agua. El revestimiento se calienta entonces a una temperatura de unos 90°C de un periodo de 30 minutos,  
20 seguido por un enjuagado con agua fría. El reactor de polimerización se carga entonces del modo normal en la forma descrita en el ejemplo I.

Al término de la reacción, se eliminan 1,4 g de acumulación. Esta cantidad es equivalente a 0,0467 % del monómero inicial cargado al reactor.  
25

EJEMPLO III.-

30 Se calienta a una temperatura de 90°C aproximadamente el reactor usado en el ejemplo I y el cual no contiene composición de revestimiento según la invención y que había sido limpiado. Se preparan dos soluciones: la solución (1) consistente

5 en 0,4 g de tetraetilenpentamina, 0,25 g de p-fenilendiamina y 0,7 g de ácido p-aminobenzoico disueltos en 75 g de etanol; la solución (2) consistía en 2 g de salicilaldehído, 0,5 g de pirogalol y 2 g de hidroquinona disuelta en 45 g de una mezcla de etanol/agua 1:1. Se mezclan las soluciones (1) y (2) y la mezcla resultante se pulveriza inmediatamente sobre las superficies internas del reactor. El revestimiento se somete a cocción durante 30 minutos a una temperatura de unos 90°C y a continuación las superficies revestidas se enfrían y enjuagan con agua fría.

10 El reactor se carga entonces con 3.600 ml de agua desmineralizada, 1,8 g de peroxidicarbonato de di(terc-butilciclohexilo), 0,13 g de 2,2'-azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,6 g de alcohol polivinílico (acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado) y 2,5 g de ftalato de dialilo. El contenido del reactor se agita y se extrae el aire del reactor mediante bombeo. Se añaden 2.500 g de monómero de cloruro de vinilo, se calienta el contenido del reactor a una temperatura de 56°C y la polimerización del monómero se efectúa en la forma descrita en el ejemplo 1.

20 Una vez terminada la polimerización, se inspeccionan las superficies internas del reactor, encontrándose limpias y prácticamente libres de acumulación.

EJEMPLO IV.-

25 Se preparan dos soluciones con las siguientes composiciones:

(1)	Agua	50 g
	Etanol	50 g
	Tetraetilenpentamina	2,4 g
	p-fenilendiamina	3,6 g

(2) Agua	50 g
Etanol	50 g
Pirogalol	2,4 g
Hidroquinona	3,6 g.

5 Las dos soluciones se mezclan y se dejan reposar a temperatura ambiente durante 40 minutos, en cuyo tiempo se forma un color marrón fuerte. El reactor usado en el ejemplo 1 se limpia cuidadosamente y totalmente y se calienta a unos 50-70°C. La solución preparada anteriormente se aplica a brocha sobre todas las superficies internas, para dar un revestimiento de color marrón. El reactor se calienta a unos 80-90°C durante 30 minutos y las superficies revestidas se enjuagan entonces con agua fría. Después de este enjuagado, el revestimiento tenía la apariencia de una película fina de color marrón grisáceo.

15 Se lleva a cabo en el reactor una reacción de polimerización en la forma descrita en el ejemplo 1. Después de la separación del cloruro de polivinilo, el reactor se enjuaga con agua y se preparan tres lotes mas de cloruro de polivinilo del mismo modo. El revestimiento sobre las superficies internas no se modifica ni altera en ningún modo.

20 Después de la cuarta polimerización, las superficies internas del reactor se inspeccionan cuidadosamente. Las superficies internas de las paredes del reactor eran oscuras y se encontraban manchadas, pero completamente libres de acumulación. La superficie interna de la tapa estaba manchada de forma análoga y aproximadamente un cuarto del área superficial estaba cubierta por una película delgada de acumulación con una ligera costra formada alrededor del casquillo central del agitador. El eje del agitador estaba libre de acumulación, presentándose cierta película de acumulación sobre la paleta. El peso total de acumulación

separado a continuación por limpieza,, fue de 7 g lo cual representa un 0,06 % del monómero total cargado.

EJEMPLO V.-

5 Se preparan dos soluciones con las siguientes composiciones:

(1)	Agua	50 g
	P-feniléndiamina	2 g
(2)	Agua	50 g
	Hidroquinona	2 g

10 Las dos soluciones se mezclan y se burbujea aire a través de la mezcla durante 40 minutos. En el mezclado inicial se forma un precipitado de color rosa salmón que oscurece gradualmente durante dicho periodo. El precipitado se separa por filtración y se almacena como un "lodo" mojado.

15 Se disuelven 2 g de este lodo en 50 g de una solución preparada a partir de 40 g de agua, 50 g de etanol y 10 g de solución acuosa al 10% de hidróxido sódico. Esta solución de color marrón oscuro se utiliza para revestir las superficies internas limpias y frías del reactor usado en el ejemplo 1. El exceso de  
20 solución se separa por enjuagado con agua, para dejar una película muy fina de color dorado que recubre la totalidad de las superficies internas del reactor.

25 Se llevan a cabo 4 polimerizaciones consecutivas en la forma descrita en el ejemplo 4, examinándose cuidadosamente a continuación las superficies internas. Estas superficies estaban limpias y brillantes, salvo cierta acumulación fina en película existente sobre la tapa y paleta, y una acumulación alrededor del eje del agitador en la parte situada por encima de la superficie del líquido. El peso total de acumulación eliminada por la  
30 ulterior limpieza fue de 8 g lo que representa el 0,07% del monómero

total cargado.

EJEMPLO VII.-

5 Se disuelven 0,5 g de naftoquinona y 0,35 g de trietil-  
lentetramina, en este orden, en 50 g de etanol y la solución se  
pinta sobre las superficies internas limpias y calentadas (70°C)  
del reactor usado en el ejemplo 1. El reactor se calienta a unos  
80-90°C durante 30 minutos y se enjuaga luego con agua fría.

10 Después de la polimerización de 3.000 g de cloruro de  
vinilo en el reactor descrito en el ejemplo 1, las superficies  
internas se examinan y limpian. Las superficies internas de las  
paredes y tapa estaban limpias y brillantes mientras que el eje  
del agitador tenía un revestimiento moderado de acumulación.

EJEMPLO VIII.-

15 Se repite el procedimiento del ejemplo 3, excepto que  
las soluciones (1) y (2) se preparan como sigue:

Solución (1)

	Tetraetilenpentamina	0,4 g
	p-Fenilendiamina	0,5 g
	Acido p-aminobenzoico	0,2 g
20	Agua	52,5 g
	Etanol	0,5 g

Solución (2)

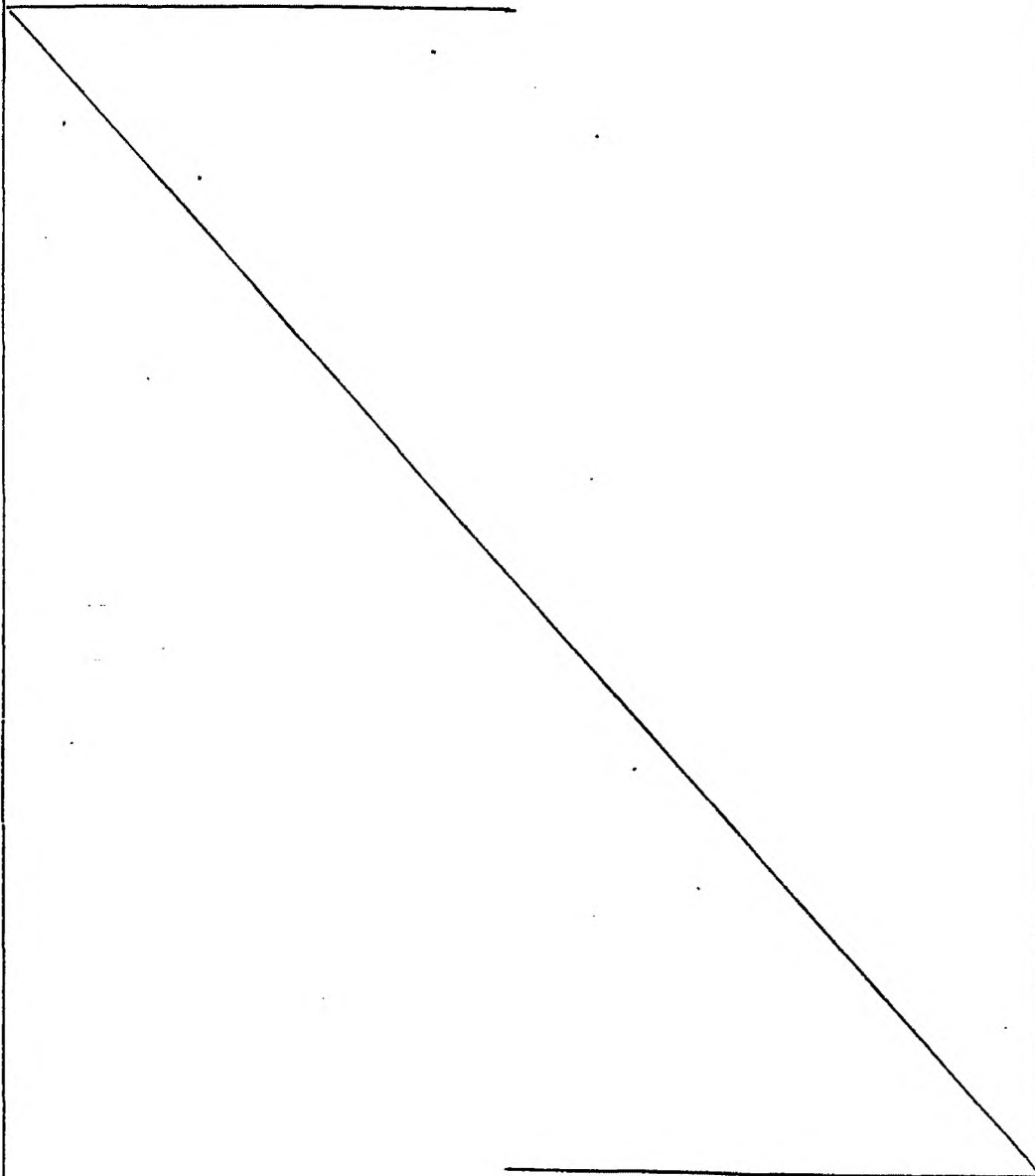
	Salicilaldehido	0,2 g
	Pirogalol	0,3 g
25	Hidroquinona	0,5 g
	Agua	45 g.

30 Una vez terminada la reacción de polimerización se  
examinan las superficies internas. Las paredes estaban limpias  
y brillantes y la tapa y paleta del agitador estaban parcialmente  
cubiertas con una película delgada de acumulación. El peso de

acumulación fue de 8,2 g lo que representa un 0,33% del peso de monómero cargado.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5



- REIVINDICACIONES -

5 1.- Procedimiento para la polimerización de monó-  
meros de haluro de vinilo en dispersión acuosa, caracterizado  
porque la polimerización se efectua en un reactor que tiene una  
composición de revestimiento depositada sobre sus superficies in-  
ternas, comprendiendo dicha composición de revestimiento el pro-  
ducto de reacción de al menos un compuesto elegido entre aminas  
monoméricas con al menos un compuesto elegido entre compuestos  
aromáticos sustituidos con grupos oxi y compuestos de tipo qui-  
10 nónico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque la reacción se efectua a una temperatura infe-  
rior a 110°C.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-  
racterizado porque la temperatura es la ambiente.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, caracterizado porque las aminas monoméri-  
cas son monoalquilaminas, dialquilaminas, aminas aromáticas y se-  
cundarias y poliaminas alifáticas y aromáticas.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, carac-  
terizado porque las aminas monoméricas son p-toluidina, ácido  
p-aminobenzoico, fenotiazina, difenilamina, p-fenilendiamina,  
triethylentetramina y tetraetilenpentamina; los compuestos aromá-  
ticos sustituidos con grupos oxi son hidroquinona, fenol y feno-  
25 les meta- y para- sustituidos, cresoles, p-terbutilacetol, ácido  
pícrico, pirogalol, salicilaldehído y resorcinol; y los compues-  
tos de tipo quinónico son benzoquinona y benzoquinona sustituida  
y naftoquinona.

30 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, caracterizado porque las aminas monoméricas

son p-fenilendiamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y ácido p-aminobenzoico; los compuestos aromáticos sustituidos con grupos oxi y los compuestos de tipo quinónico son hidroquinona, salicilaldehído, pirogalol y naftoquinona.

5                   7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para preparar la composición de revestimiento se usan al menos dos aminas monoméricas.

10                   8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque al menos una de las aminas monoméricas es una amina alifática.

15                   9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se eligen al menos dos compuestos entre los compuestos aromáticos sustituidos con grupos oxi y compuestos de tipo quinónico.

                  10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las aminas monoméricas son p-fenilendiamina y tetraetilenpentamina.

20                   11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los compuestos aromáticos sustituidos con grupos oxi y los compuestos de tipo quinónico son hidroquinona y pirogalol.

25                   12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los compuestos elegidos son p-fenilendiamina e hidroquinona.

                  13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los compuestos elegidos son trietilentetramina y naftoquinona.

30                   14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los compuestos elegidos

son p-fenilendiamina, tetraetilenpentamina, hidroquinona y pirogalol.

5 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los compuestos elegidos son p-fenilendiamina, tetraetilenpentamina, ácido p-aminobenzoico, hidroquinona, pirogalol y salicilaldehído.

10 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación del peso de cualquier compuesto elegido con respecto al peso total de compuestos elegidos es del orden de 1:100 a 3:4.

17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de oxígeno o de un agente oxidante.

15 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el oxígeno se deriva del aire.

19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un álcali inorgánico.

20 20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el álcali inorgánico se elige entre carbonatos de metal alcalino e hidróxidos de metal alcalino y de amonio.

21.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el álcali inorgánico es hidróxido sódico o potásico.

25 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de revestimiento se aplica a las superficies internas del reactor en dispersión o solución en un medio vehículo líquido que se evapora para dejar una composición adherente.

30 23.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-

