



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	10 A1
21	468.057	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	20.3.78	

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

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76 990	21.3.77	Luxemburgo
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F; C23F	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA INCRUSTACION DE LOS REACTORES UTILIZADOS EN LA POLIMERIZACION EN DISPERSION ACUOSA DE MONOMEROS VINILICOS HALOGENADOS"		
71 SOLICITANTE (S)		
SOLVAY & CIE		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruselas, Bélgica		
72 INVENTOR (ES)		
Daniel Tytgat y Stéphane Noël		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 68.087)

1 El presente invento se refiere a un procedimiento para la polimerización en dispersión acuosa de monómeros vinílicos halogenados tales como cloruro de vinilo.

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

15 En estas técnicas de polimerización convencional y más particularmente en la polimerización en suspensión, se forman durante la polimerización depósitos sólidos de polímero, generalmente llamados "costras", que se adhieren fuertemente a las superficies internas de los reactores (cubas, agitadores, deflectores). Generalmente este fenó-  
20 meno se designa con el nombre de "incrustación" o "forma-ción de costras".

25 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 en la doble envolvente. De ello resulta que la productividad se encuen-  
tra disminuida pues se está obligado a utilizar veloci-dades de polimerización menores para que no haya incrusta-  
ción.

30 Además, ocurre frecuentemente que durante la poli-

1       merización las costras se desprenden parcialmente y conta-  
minan los polímeros obtenidos que contienen entonces nódulos  
infusibles que provienen de las costras, comunmente llama-  
dos "ojos de pez".

5               Por tanto, la incrustación, que se produce siem-  
pre de forma irregular, hace más difícil conducir y contro-  
lar los ciclos de polimerización.

10               Evidentemente, es habitual limpiar las superficies  
internas de los reactores después de cada ciclo de polime-  
rización. Esta limpieza se hace a menudo manualmente pero  
existen también técnicas más evolucionadas, que emplean di-  
solventes calientes o dispositivos que proyectan chorros  
de agua a gran velocidad. Sin embargo, esta limpieza es  
siempre una operación penosa, costosa de mano de obra, de  
15       energía y materia, que inmoviliza mucho tiempo el reactor  
de polimerización.

20               Por esto se ha intentado evitar que se produzca  
la incrustación añadiendo al medio de polimerización di-  
versos aditivos que tienen un efecto inhibidor sobre la  
incrustación. Por esto en la patente británica 1.291.145  
presentada el 7-9-1970, a nombre de SHINETSU CHEM CO, se  
propone tratar las paredes internas de los reactores des-  
tinados a la polimerización en suspensión acuosa de cloru-  
ro de vinilo con compuestos orgánicos tales como compues-  
25       tos orgánicos nitrogenados. Con el fin de mejorar la efi-  
cacia del tratamiento, se incorporan además estos mismos  
compuestos al medio de polimerización. Entre los compues-  
tos orgánicos nitrogenados, se citan compuestos tan diver-  
sos como el azobenceno, nitrobenzeno, nitrosobenceno, pi-  
razina, piridina, tiazina, oxazina y etanolamina. Además  
30

1 de que el tratamiento previo de las paredes afecta a la  
productividad de las instalaciones de polimerización, la  
eficacia del tratamiento no es generalmente total.

5 La Sociedad solicitante ha encontrado ahora un  
procedimiento sencillo y eficaz para reducir la incrusta-  
ción de los reactores utilizados en la polimerización en  
dispersión acuosa de monómeros vinílicos halogenados. Es-  
te procedimiento resulta de la selección de una clase de  
compuestos orgánicos nitrogenados que poseen una eficacia  
10 mejorada y que permiten espaciar mucho más las limpiezas  
del reactor.

El presente invento se refiere pues a un procedi-  
miento para la polimerización en dispersión acuosa de monó-  
meros vinílicos halogenados con la intervención de inicia-  
dores de polimerización de radicales en presencia de una  
15 cantidad eficaz de un inhibidor de incrustación derivado  
de un compuesto orgánico nitrogenado en el que el inhibi-  
dor de incrustación se elige entre los cationes de piridi-  
nio.

20 Por cationes de piridinio, la Sociedad sollicitan-  
te entiende que se designan los cationes monovalentes de  
compuestos orgánicos nitrogenados que poseen en su molé-  
cula un núcleo piridina cuyo átomo de nitrógeno está uni-  
do por un enlace semipolar con un átomo de hidrógeno o un  
25 radical alcoholilo.

Los cationes utilizados como inhibidores de in-  
crustación según el presente invento pueden derivarse pues  
de cualquier compuesto orgánico nitrogenado que comprenda  
en su molécula un núcleo de piridina, sustituido o no.

30 Como ejemplo de tales compuestos orgánicos nitro-

1 genados, se pueden citar la piridina, alcoholpiridinas, ami-  
nopyridinas, aminoalcoholpiridinas, fenilpiridinas, hidro-  
xipiridinas y halogenopiridinas.

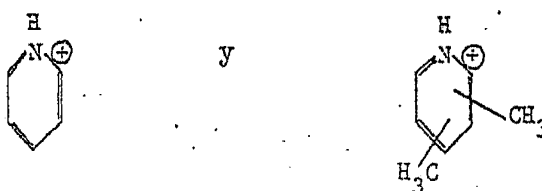
5 En el caso en el que el núcleo de piridina esté  
sustituido, se obtienen los mejores resultados con los sus-  
tituyentes que son donadores de electrones por efecto induc-  
tor, tales como por ejemplo grupos alcohol y tiol y más  
particularmente incluso con grupos alcohol que contienen  
de 1 a 4 átomos de carbono.

10 Los ejemplos de compuestos orgánicos nitrogenados  
de los cuales se derivan los cationes preferidos según el  
presente invento comprenden pues la piridina y las alcohol-  
piridinas tales como monometilpiridinas (picolinas), dime-  
tilpiridinas (lutidinas), trimetilpiridinas, monometilmonoe-  
15 tilpiridinas, monometildietilpiridinas, propilpiridinas y  
butilpiridinas.

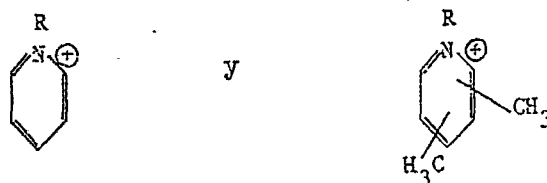
De todos los cationes utilizables según el presente  
invento los más eficaces son los derivados de la piridina y  
de las alcoholpiridinas cuyos grupos alcohol son grupos  
20 metilo. Entre los derivados de sustitución metilados de la  
piridina, se prefieren las dimetilpiridinas. Como ejemplos  
de tales compuestos, se pueden citar 2,3-dimetilpiridina  
(2,3-lutidina), 2,4-dimetilpiridina (2,4-lutidina), 2,5-di-  
metilpiridina (2,5-lutidina), 2,6-dimetilpiridina (2,6-lu-  
25 tidina), 3,4-dimetilpiridina (3,4-lutidina) y 3,5-dimetilpi-  
ridina (3,5-lutidina). Una dimetilpiridina más particular-  
mente preferida es la 3,5-dimetilpiridina también llamada  
3,5-lutidina.

Una primera clase de cationes muy particularmen-  
30 te preferidos comprende por tanto los cationes derivados de

1 la piridina y de las dimetilpiridinas, más particularmente  
 incluso de la 3,5-dimetilpiridina, cuyo átomo de nitrógeno  
 del núcleo de piridina está unido por un enlace semipolar  
 (o dativo) con un átomo de hidrógeno. Estos cationes que se  
 5 designan habitualmente con el nombre de piridinio, respec-  
 tivamente lutidinio, responden a las fórmulas generales:



Una segunda clase de cationes más particularmente  
 preferidos comprende los cationes derivados de la piridina  
 y de las dimetilpiridinas, más particularmente incluso las  
 3,5-dimetilpiridina, cuyo átomo de nitrógeno de núcleo de  
 15 piridina está unido por un enlace semipolar con un grupo  
 alcoholilo lineal que contiene de 1 a 16 átomos de carbono y  
 que responde a las fórmulas generales:



25 en las que R representa un grupo alcoholilo lineal que con-  
 tiene de 1 a 16 átomos de carbono. Entre estos últimos ca-  
 tiones, se prefieren aquellos en los que el grupo alcoholilo  
 lineal contiene de 8 a 14 átomos de carbono, y más parti-  
 cularmente de 10 a 12 átomos de carbono. Los cationes más  
 particularmente preferidos pertenecientes a la segunda cla-  
 se de cationes son los cationes designados habitualmente con  
 el nombre 1-laurilpiridinio, respectivamente 1-decil-3,5-  
 30 -dimetilpiridinio o incluso 1-decil-3,5-lutidinio.

1           Entre todos los cationes utilizables según el presente invento aquellos en los que el átomo de nitrógeno está unido por un enlace semipolar con un grupo alcohol lineal son generalmente los más eficaces.

5           Los cationes particularmente preferidos son pues los cationes piridinio, 3,5-lutidinio, 1-laurilpiridinio y de 1-decil-3,5-lutidinio. Entre estos, se prefieren los cationes 1-laurilpiridinio y 1-decil-3,5-lutidinio.

10           Los cationes pueden emplearse en el procedimiento según el presente invento en forma de cualquier compuesto que sea soluble en agua y genere en ella cationes piridinio. Habitualmente, los cationes se emplean en forma de sales de piridinio. Por sales de piridinio, la Sociedad solicitante entiende que se designan los compuestos resultantes de la interacción de la piridina o de sus derivados de sustitución y un ácido mineral fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, etc. En particular se pueden introducir las sales de piridinio en el medio acuoso de polimerización o incluso fabricarlos in situ por puesta en contacto en el agua de polimerización de piridina o derivados de sustitución de la piridina y ácidos minerales fuertes tales como los definidos antes.

25           Según un modo de realización preferido, se emplea el inhibidor de incrustación introduciéndolo en forma de una sal de piridinio en agua destinada a la polimerización.

30           La Sociedad solicitante ha observado que la naturaleza de los aniones introducidos al mismo tiempo que los cationes de piridinio puede ejercer cierta influencia sobre la eficacia del procedimiento según el invento. A este respecto, se obtienen los mejores resultados con cloruros

1 de piridinio cuyo uso por consiguiente se prefiere.

Igualmente la Sociedad solicitante ha observado que el momento en el que se introducen o se forman in situ los cationes utilizables según el procedimiento del invento no tiene tampoco importancia.

En general, la polimerización de los monómeros vinílicos halogenados se realiza en discontinuo según los ciclos en los que se comienza por introducir agua, a continuación los diferentes compuestos del medio de reacción (agentes dispersantes o emulsionantes, iniciadores, monómeros, etc.). Según un modo de realización preferido del invento, el inhibidor de incrustación se introduce en el medio de polimerización antes de cualquier monómero vinílico halogenado; obteniéndose los mejores resultados cuando se introduce igualmente antes de cualquier iniciador. Para hacer esto, es suficiente añadir el inhibidor de formación de costras después que se ha introducido el agua, eventualmente al mismo tiempo que los agentes dispersantes o emulsionantes.

20 También se puede introducir el inhibidor de incrustación en el medio de polimerización en varias veces a lo largo de la polimerización o en continuo.

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

30 Cuando la polimerización se realiza en continuo,

1 el inhibidor de incrustación se introduce preferiblemente  
también en continuo en el medio de polimerización.

5 Las cantidades de inhibidor de incrustación emplea-  
das pueden variar en gran medida, principalmente en función  
de la naturaleza de los monómeros y del estado de las su-  
perficies internas de los reactores utilizados. En general,  
se utiliza una cantidad de inhibidor de incrustación tal  
que el medio de polimerización contiene al menos 0,1 ppm  
con relación al agua. Preferiblemente, el medio de poli-  
10 merización contiene al menos 1 ppm de inhibidor con rela-  
ción al agua. Los mejores resultados se obtienen cuando el  
medio de polimerización contiene al menos 5 ppm de inhibi-  
dor de incrustación con relación al agua.

15 No hay inconveniente en utilizar cantidades eleva-  
das de inhibidor de incrustación. Sin embargo, en general  
es inútil sobrepasar en el medio de polimerización un con-  
tenido igual a 10.000 ppm de inhibidor de incrustación con  
relación al agua. Más a menudo, es suficiente un conteni-  
do igual como mucho a 1000 ppm. En la casi totalidad de los  
20 casos, es ampliamente suficiente un contenido igual como  
mucho a 100 ppm. Habitualmente, no se sobrepasa un conte-  
nido como mucho igual a 50 ppm.

25 Según un modo de realización preferida del inven-  
to, se utilizan aproximadamente 5 a 50 ppm, y más particu-  
larmente aproximadamente 5 a 25 ppm, de inhibidor de in-  
crustación con relación al agua presente en el medio de  
polimerización.

30 Se ha observado que una cierta cantidad de inhi-  
bidor de incrustación es absorbido por las superficies me-  
tálicas internas de los reactores de polimerización. Es por

1 esto por lo que se prefiere que el medio de polimerización  
contenga una cantidad de inhibidor de incrustación al me-  
nos igual a 1 mg por metro cuadrado de superficie metálica  
interna, y preferiblemente al menos 5 mg/m<sup>2</sup>. Igualmente  
5 por este hecho, una cierta cantidad de inhibidor de incrus-  
tación puede quedar absorbido sobre las superficies metáli-  
cas internas de los reactores al final de un ciclo de poli-  
merización y ejercer sus efectos durante el ciclo siguien-  
te. Se puede tener en cuenta esta cantidad y reducir la  
10 cantidad añadida durante el ciclo siguiente.

El procedimiento según el invento se aplica a la  
polimerización de monómeros vinílicos halogenados. Por mo-  
nómeros vinílicos halogenados, se intenta que se designen  
todos los monómeros polimerizables por polimerización de ra-  
15 dicales que poseen una insaturación olefínica terminal y  
sustituídos con al menos un halógeno. Preferiblemente, es-  
tos monómeros se eligen entre los derivados sustituidos del  
etileno y no contienen más que dos átomos de carbono. Como  
ejemplos de tales monómeros, se puede citar cloruro de vi-  
20 nilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vi-  
nilideno, fluoruro de vinilideno, clorotrifluoroetileno y  
tetrafluoroetileno. El invento se aplica preferiblemente a  
la polimerización de monómeros vinílicos fluorados y clora-  
dos. Conviene particularmente bien para polimerizar los mo-  
25 nómeros vinílicos clorados y más especialmente el cloruro  
de vinilo.

Por polimerización, se intenta que se designen  
tanto la homopolimerización de monómeros de vinílicos ha-  
logenados como su copolimerización entre ellos o con otros  
30 monómeros copolimerizables con ellos. Como ejemplo de estos

1 últimos, se pueden citar los ésteres vinílicos tales como  
acetato de vinilo, ésteres acrílicos tales como acrilato  
de metilo y metacrilato de glicidilo, nitrilos insaturados  
tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, diésteres in-  
5 saturados tales como maleato de dibutilo, ésteres alílicos  
tales como acetato de alilo, amidas insaturadas tales como  
acrilamida, derivados estirénicos y  $\alpha$ -olefinas tales como  
etileno y propileno.

10 Sin embargo, el invento se aplica preferiblemente  
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.

15 El invento se aplica tanto a la fabricación de co-  
polímeros estáticos como a la de copolímeros de bloque o  
injertados.

20 Se puede utilizar el procedimiento según el inven-  
to en todas las técnicas de polimerización en las que los  
monómeros vinílicos halogenados están dispersados en forma  
de gotitas en una fase acuosa líquida. En particular, se  
puede utilizar en la polimerización en emulsión acuosa. En  
este caso, se utiliza ventajosamente como agente de disper-  
sión de los agentes emulsionantes usuales no iónicos. Tam-  
bién se puede utilizar cualquier iniciador de polimeriza-  
25 ción de radicales hidrosoluble y en particular los persul-  
fatos.

30 Sin embargo, el problema de incrustación se plan-  
tea de manera particularmente aguda en las técnicas de po-  
limerización en suspensión acuosa y en microsuspensión, en  
las que se emplean iniciadores de polimerización liposolu-

1 bles.

5 En la polimerización en suspensión, se utilizan generalmente como agentes de dispersión, agentes dispersantes convencionales tales como sólidos finamente dispersados, gelatinas, éteres celulósicos solubles en agua, polímeros sintéticos como los poliacetatos de vinilo parcialmente saponificados, polivinilpirrolidona, copolímeros de acetato de vinilo y anhídrido maleico y sus mezclas. También se puede emplear, al mismo tiempo que los agentes dispersantes, agentes tensioactivos. La cantidad de agente dispersante empleada varía en general entre 0,5 y 1,5 por 1000 en peso con relación al agua.

10 En la polimerización en microsuspensión, también llamada a veces dispersión acuosa homogeneizada, se realiza una emulsión de gotitas de monómeros, gracias a una agitación mecánica potente y habitualmente a la presencia de agentes emulsionantes aniónicos tales como bencilsulfonato y dodecibencenosulfonato de sodio, y se realiza la polimerización con la intervención de iniciadores liposolubles.

15 Puede utilizarse en la polimerización en suspensión o en microsuspensión cualquier iniciador liposoluble. Como ejemplos, se pueden citar los peróxidos tales como peróxido de di-terciobutilo, peróxido de lauroilo y peróxido de acetilciclohexilsulfonilo, compuestos azoicos tales como azo-bis-isobutironitrilo y azo-bis-2,4-dimetilvaleronitrilo, peroxidicarbonatos de dialcoholes tales como peroxidicarbonatos de dietilo, diisopropilo, dicitclohexilo y di-tercio-butilciclohexilo, y alcoholboros. En general, estos iniciadores se emplean a razón de 0,01 a 1% en peso con re-

1 lación a los monómeros.

Es particularmente ventajoso aplicar el procedimiento según el invento a la polimerización en suspensión acuosa, y más particularmente incluso a la polimerización en suspensión acuosa con la intervención de peroxidicarbonatos de dialcoholo, solos o mezclados con otros iniciadores oleosolubles. Ventajosamente, se utilizan peroxidicarbonatos de dialcoholo cuyos radicales alcoholo, diferentes o idénticos y eventualmente sustituidos, por ejemplo con átomos de halógeno, contienen de 1 a 5 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Un peroxidicarbonato muy particularmente preferido es peroxidicarbonato de dietilo.

Además de los agentes dispersantes y los iniciadores, el medio de polimerización puede comprender también diversos aditivos normalmente empleados en las técnicas convencionales de polimerización en dispersión acuosa. Como ejemplos de tales aditivos, se pueden citar los tampones, agentes reguladores del diámetro de las partículas del polímero, agentes reguladores del peso molecular, estabilizadores, plastificantes, colorantes así como los agentes reforzantes o que facilitan la aplicación de los polímeros.

Las condiciones de trabajo del procedimiento de polimerización según el invento no difieren de las habitualmente empleadas. Así, en el caso de la polimerización del cloruro de vinilo, la temperatura está comprendida generalmente entre 35 y 80°C. La presión absoluta es en general inferior a 15 kg/cm<sup>2</sup>. El pH es en general ácido, por ejemplo comprendido entre 2 y 7. La cantidad de agua empleada es en general tal que el peso total de los monómeros re-

1 presenta 20 a 50% del peso total del agua y de los monóme-  
ros.

5 Cuando se comienza a utilizar el procedimiento se-  
gún el invento en un reactor determinado, es interesante  
efectuar previamente una limpieza particularmente esmera-  
da de las superficies internas. Para esto se pueden emplear  
disolventes particularmente eficaces de los polímeros que  
forman las costras, una pirólisis de las paredes, un deca-  
pado o incluso un repulido.

10 Los inhibidores de la incrustación que son el ob-  
jeto del presente invento presentan una eficacia notable  
y su utilización no exige ningún tratamiento previo de las  
paredes internas de los reactores. Son ya totalmente efi-  
caces cuando se utilizan aproximadamente 7 ppm con rela-  
15 ción al agua. Además, comprenden un gran número de compues-  
tos que no presentan ningún efecto secundario nefasto por  
lo que se refiere al aspecto del polímero, su color, su  
olor, su estabilidad al calor y a la luz y su aptitud para  
ser empleado en el embalaje para alimentos.

20 Los polímeros obtenidos según el presente invento  
pueden utilizarse para todas las aplicaciones habituales  
de este género de productos y principalmente para la fa-  
bricación de objetos tales como frascos o perfiles según  
las técnicas convencionales de, por ejemplo, extrusión-so-  
25 plado y extrusión.

Los ejemplos siguientes están destinados a ilus-  
trar el invento y no sirven en absoluto para limitarlo.

Ejemplos 1 a 5 (R)

Los ejemplos 1 a 4 se realizan según el invento.

El Ejemplo 5 (R) se da como comparativo. Se refiere a la

1 utilización de un catión de alcoholamonio.

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 palas convencional de acero inoxidable.

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

10

Se introducen sucesivamente en el reactor 1500 g de agua desmineralizada y 10 mg de un cloruro de piridinio en lo que se refiere a los Ejemplos 1 a 4, y 10 mg de cloruro de tetrabutilamonio en lo que se refiere al Ejemplo

15 5 (R). A continuación se introducen 1,65 g de alcohol polivinílico. Se pone el agitador en marcha. A continuación se hace dos veces el vacío en el reactor (a 100 mm de mercurio absoluto) y, entre las dos operaciones, se hace un barrido del reactor con nitrógeno técnico a la presión de

20 1360 mm de mercurio absoluto. 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 con

25 agitación hasta que la presión cae a 3,5 kg/cm<sup>2</sup> absolutos. Entonces se detiene la polimerización por eliminación de la presión del reactor y vaporización del cloruro de vinilo no polimerizado. Se enfría y recoge el polímero por filtrado con succión seguido de secado.

30 La Tabla I siguiente precisa la naturaleza del

1 catión empleado así como el resultado de la inspección de las superficies internas del reactor al final del ciclo de polimerización.

5 TABLA I

Ejemplo Nº	Catión	Resultado de la inspección
1	piridinio	ligera incrustación en la parte alte del autoclave.
2	3,5-lutidinio	ligera incrustación en la parte alta del autoclave.
3	1-decil-3,5-lu- tidinio	ninguna incrustación.
4	1-laurilpiridinio	ninguna incrustación.
5R	tetrabutylamonio	incrustación.

15  
20  
25  
Estos ejemplos muestran la superioridad de los cationes derivados de la piridina respecto a la de los derivados de otros compuestos orgánicos nitrogenados tales como el catión de tetrabutylamonio. Igualmente demuestran la superioridad de los cationes de piridinio cuyo átomo de nitrógeno está unido a un grupo alcoholo con relación a aquellos en los que el átomo de nitrógeno está unido a un átomo de hidrógeno.

1

REIVINDICACIONES

5

10

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:

15

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para reducir la incrustación de los reactores utilizados en la polimerización en dispersión acuosa de monómeros vinílicos halogenados, caracterizado porque se polimerizan monómeros vinílicos halogenados en dispersión acuosa, con intervención de iniciadores de polimerización por radicales y de agentes emulsionantes o dispersantes usuales, en presencia de una cantidad eficaz de cationes de piridinio como inhibidores de incrustación.

20

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque los cationes de piridinio se eligen entre los cationes monovalentes de los compuestos orgánicos nitrogenados que poseen en su molécula un núcleo de piridinio cuyo átomo de nitrógeno está unido por un enlace semipolar con un átomo de hidrógeno.

25

30

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque los cationes de piridinio se eligen entre los cationes monovalentes de compuestos orgánicos nitrogenados que poseen en su molécula un núcleo de piridina cuyo átomo de nitrógeno está unido por un enlace semi-

1 polar con un radical alcoholo.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, caracterizado porque los compuestos orgánicos nitrogenados se eligen entre la piridina y las alcoholpiridinas cuyos grupos alcoholo contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

5  
10 5<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> y 4<sup>a</sup>, caracterizado porque el catión se elige entre los cationes de piridinio y 3,5-dimetilpiridinio.

15 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el grupo alcoholo unido por un enlace semipolar al nitrógeno del núcleo de piridina se elige entre los grupos alcoholo lineales que contienen de 1 a 16 átomos de carbono.

7<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 6<sup>a</sup>, caracterizado porque el grupo alcoholo lineal contiene de 8 a 14 átomos de carbono.

20 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup> y 7<sup>a</sup>, caracterizado porque el catión se elige entre los cationes de 1-laurilpiridinio y de 1-decil-3,5-dimetilpiridinio.

25 9<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>, caracterizado porque los cationes se emplean en forma de las sales de piridinio correspondientes.

10<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 9<sup>a</sup>, caracterizado porque las sales de piridinio se introducen en el medio acuoso de polimerización.

30 11<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de

1 - las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 10<sup>a</sup>, caracterizado porque los cationes se introducen en el medio de polimerización antes que los monómeros vinílicos halogenados.

5 12<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 10<sup>a</sup>, caracterizado porque los cationes se introducen en el medio de polimerización antes de los iniciadores de polimerización por radicales.

10 13<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 10<sup>a</sup>, caracterizado porque los cationes se introducen en el medio de polimerización antes que éste sea calentado para hacer comenzar la reacción de polimerización.

15 14<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 13<sup>a</sup>, caracterizado porque los cationes se emplean a razón de al menos 5 ppm con relación al agua presente en el medio de polimerización.

20 15<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 14<sup>a</sup>, caracterizado porque los cationes se emplean a razón de menos de 50 ppm con relación al agua presente en el medio de polimerización.

16<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 15<sup>a</sup>, caracterizado porque los cationes se emplean a razón de al menos 5 mg por metro cuadrado de superficie metálica interna de los reactores.

25 17<sup>a</sup>.- Procedimiento para reducir la incrustación de los reactores utilizados en la polimerización en dispersión acuosa de monómeros vinílicos halogenados.

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

30

04019

1

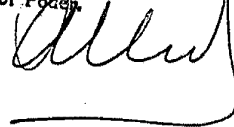
Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 08.ENE.1979

P.A.

Fernando de Elzaburu  
Por Poder



10

15

20

25

30