

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

ES (19) (21) (22)

NUMERO	468.080
FECHA DE PRESENTACION	20.3.78

(10) A1

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
807,959	20-6-77	ESTADOS UNIDOS

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09D; C08F	

(64) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR SUSTANCIALMENTE LA ACUMULACION DE POLIMEROS".

(71) SOLICITANTE (S)

THE B.F. GOODRICH COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

500 South Main Street . Akron, Ohio 44318 - ESTADOS UNIDOS

(72) INVENTOR (ES)

Louis Cohen, de nacionalidad estadounidense

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOBURU

REF.: 1770046

RESUMEN DE LA INVENCION

1  
5  
10  
15  
20

Esta invención se refiere a una vasija de reacción de polimerización con un recubrimiento sobre sus superficies internas, resultante de la aplicación de una composición de recubrimiento que contiene, como ingrediente fundamental, (1) el producto de autocondensación de un fenol polihídrico, (2) el producto de condensación de dos o más fenoles polihídricos o (3) el producto de autocondensación de un naftol polihídrico, disuelto en una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino. En la polimerización de monómeros olefínicos, como haluros de vinilo, haluros de vinilideno y monómeros vinilidénicos que contienen por lo menos un grupo  $\text{CH}_2=\text{C}$  terminal, y mezclas de los mismos, en presencia de dicho recubrimiento, se elimina sustancialmente la acumulación de polímeros sobre las superficies internas de la vasija de reacción. Además, pueden realizarse múltiples cargas o lotes de polímero en dicha vasija de reacción recubierta internamente, sin abrir la misma entre cargas, evitando así que escape a la atmósfera circundante el monómero que no ha reaccionado.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

25  
30

Diversos procesos químicos se realizan comúnmente en grandes vasijas agitadas que frecuentemente van provistas de equipos auxiliares como diafragmas, serpentines de transmisión de calor que permiten suministrar o extraer calor del contenido de la vasija y similares. En muchos casos, sin embargo, estos procedimientos finalmente conducen a depósitos indeseables sobre las superficies del equipo con las que entran en contacto las mezclas de reacción. Estos depósitos interfieren con la eficaz transmisión de

1 calor al y desde el interior de las vasijas. Además, estos  
depósitos tienen tendencia a deteriorarse y fragmentarse  
parcialmente, dando lugar a contaminaciones de la mezcla  
de reacción y de los productos obtenidos. Este problema  
5 es especialmente prevalente en las reacciones del tipo de  
polimerización, ya que los depósitos o "acumulaciones" de  
polímeros sólidos sobre las superficies del reactor no sola-  
mente interfieren con la transmisión del calor sino que  
disminuyen la productividad y afectan adversamente a la ca-  
10 lidad del polímero.

Este problema es especialmente grave en la producción  
comercial de polímeros y copolímeros de haluros de vinilo y  
vinilideno, cuando se polimerizan sólo o con otros monóme-  
ros vinilidénicos con un grupo  $\text{CH}_2=\text{C}$  terminal o con monóme-  
ros poliolefinicos polimerizables. Por ejemplo, en la  
15 producción comercial de polímeros de cloruro de vinilo, es-  
tos son obtenidos habitualmente en forma de partículas dis-  
cretas por polimerización en sistemas acuosos en suspensión.  
Cuando se emplea este sistema de polimerización, el cloruro  
de vinilo, y otros comonomeros cuando se utilizan, se mantie-  
ne en forma de pequeñas gotitas discretas mediante el uso  
de agentes suspensores y agitación. Cuando la reacción es  
20 completa, el polímero resultante se lava y se seca. Estas  
reacciones de polimerización en un sistema acuoso en suspen-  
sión se realizan habitualmente bajo presión en reactores metá-  
licos provistos de diafragmas y agitadores de gran veloci-  
dad. Sin embargo, estos sistemas en suspensión son habitual-  
mente inestables y, durante la reacción de polimerización,  
se acumula cloruro de vinilo polimérico sobre las superfi-  
25 cias internas del reactor de polimerización, incluidas las  
30

1 superficies de los diafragmas y del agitador. Evidentemen-  
te, esta acumulación de polímero debe ser eliminada ya  
que da lugar a una nueva formación de depósitos poliméri-  
cos que a su vez da lugar a una costra que influye adversa-  
5 mente en la transmisión de calor y contamina al polímero  
que está siendo producido.

La naturaleza de la acumulación de polímero, o depó-  
sito insoluble sobre las paredes del reactor, es tal que  
en la producción comercial de polímeros, como se ha des-  
10 crito antes, ha sido práctica habitual, después de comple-  
tar cada reacción de polimerización, abrir el reactor y  
separar el polímero acumulado rascando las paredes, los  
diafragmas y el agitador. Una operación como ésta no solo  
es costosa, tanto en mano de obra como en tiempo de parada  
15 del reactor, sino que presenta posibles riesgos para la sa-  
lud. Aunque antes de ahora se han propuesto diversos méto-  
dos para reducir la cantidad y la naturaleza de la acumula-  
ción de polímeros sobre las superficies del reactor de po-  
limerización, como limpieza con disolventes, diversos lim-  
piadores hidráulicos y mecánicos del reactor y similares,  
20 ninguno ha resultado ser la última palabra en la elimina-  
ción de los depósitos de polímero. Es decir, estos diversos  
métodos y aparatos han realizado un trabajo aceptable pero  
todavía hay lugar para mejoras en este campo, especialmente  
25 desde un punto de vista económico.

En la solicitud de patente estadounidense número de  
serie 574.037, se describe y reivindica un procedimiento  
para recubrir un reactor empleando una solución de una ami-  
na poliaromática en un hidróxido metálico alcalino. El re-  
cubrimiento con una amina poliaromática da excelentes resul-  
30



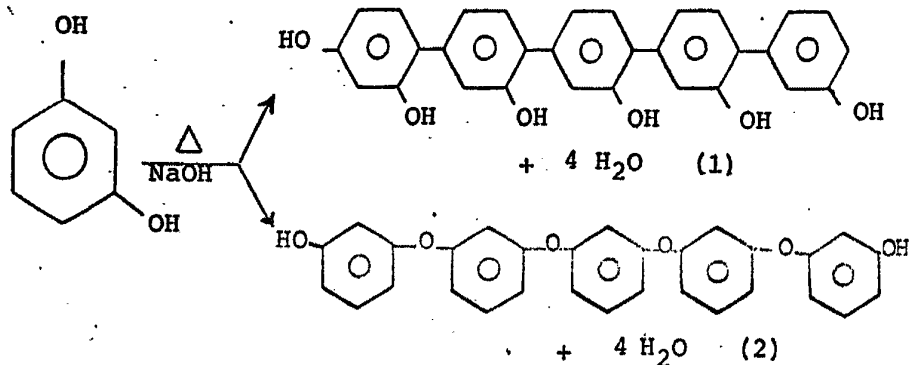
1 a las superficies internas de un reactor o vasija de polimerización, simplemente poniendo en contacto dichas superficies con una solución acuosa de un hidróxido metálico alcalino de dicho fenol o naftol polihídrico condensado. Análogamente,  
5 también se tratan de forma similar todas las superficies expuestas en el interior del reactor, como los diafragmas, agitador o mecanismo mezclador, refrigerante cuando se emplea alguno y similares. Después de que se ha aplicado la solución acuosa de recubrimiento en hidróxido metálico alcalino a las  
10 superficies, puede introducirse el medio de polimerización en el reactor e iniciarse la reacción sin necesidad de secar dichas superficies antes de la introducción del medio de polimerización. Sin embargo, se prefiere y se obtienen los mejores resultados cuando, después de la aplicación de la solución de recubrimiento a las superficies internas del reactor, estas últimas se enjuagan con agua, por ejemplo mediante rociada o llenando el reactor con agua y vaciando, dejando así sorprendentemente sobre dichas superficies un recubrimiento o película fuertemente adherente del producto de condensación que no es afectado por el medio de polimerización incluso aunque se agite fuertemente durante la reacción de polimerización.

15 Los fenoles polihídricos autocondensados y co-condensados útiles en la práctica de esta invención se preparan calentando uno o más de los compuestos resorcinol, hidroquinona, catecol o floroglucinol, con o sin un catalizador adecuado. Lo mismo ocurre con los naftoles polihídricos autocondensados como, por ejemplo, 2,7-dihidroxinaftaleno, 3,7-dihidroxinaftaleno, 2,6-dihidroxinaftaleno y similares. El  
20 fenol o naftol polihídrico se calienta en atmósfera inerte,

30

1 como nitrógeno, argon y similares, a una temperatura de  
unos 210°C, durante un periodo de tiempo que oscila entre  
unos 10 minutos y unos 500 minutos u 8 horas. Pueden em-  
5 plearse diversos catalizadores en la reacción, como clo-  
ruro de cinc, cloruro de aluminio, hidróxido sódico y si-  
milares. Hemos encontrado que el mejor catalizador es el  
hidróxido sódico. Es satisfactoria una concentración de ca-  
talizador alrededor de 0,05 a 0,50 moles por mol del com-  
puesto o compuestos que están siendo condensados. Sin embar-  
10 go, la cantidad de catalizador empleada no es crítica. Se  
sobreentiende, naturalmente, que el tiempo y la temperatura  
particulares seleccionados dependen del catalizador emplea-  
do y del peso molecular final del producto de condensación  
deseado.

15 Cuando se autocondensa un fenol polihídrico, existe  
evidencia analítica de que el producto es predominantemente  
un poli(hidroxifenileno). Sin embargo, también se forma  
algo de poliéter, a saber poli(oxifenileno). Por ejemplo,  
cuando se autocondensa el resorcinol, se cree que la reac-  
20 ción es la siguiente:



1 La ecuación (1) es el poli(hidroxifenileno) y la ecua-  
ción (2) es el poli(oxifenileno) o poliéster. (1) tiene un  
contenido calculado en hidroxilo del 21,3 % y (2) tiene un  
5 contenido calculado en hidroxilo del 7,1 %. Esta teoría es  
apoyada por el trabajo realizado por Paushkin y colaborado-  
res y registrado en Vycokomol Svedin., Ser. B, II (5) (1969),  
pág. 376-378. Dan para la autocondensación del resorcinol un  
contenido calculado de hidroxilo del 21,4 % y hallado del  
10 19,0 %, indicando así que la mayor parte del producto es  
poli(hidroxifenileno). Las ecuaciones (1) y (2) son ilus-  
trativas en el caso donde el resorcinol autocondensado tie-  
ne un peso molecular de 500 aproximadamente pero según las  
condiciones de reacción se obtienen diversos pesos molecula-  
res como oligómeros.

15 Como se ha señalado anteriormente, cuando se aplica  
una solución con un hidróxido de metal alcalino de un fenol  
o naftol polihídrico condensado a las superficies internas  
de un reactor de polimerización, se reduce la acumulación  
de polímero sobre las mismas. Sin embargo, los productos  
20 de condensación son coloreados, siendo productos de color  
ambarino rojizo vítreos y sus soluciones colorean a las par-  
tículas de polímero que se forman sobre las superficies inter-  
nas del reactor. Si estas partículas de polímero son retira-  
das inadvertidamente de dichas superficies, en el transcurso  
25 de la formación del producto de polimerización, como poli-  
(cloruro de vinilo), (PVC), todo el lote de polímero puede  
ser rechazado por su inferior calidad debido a la aparición  
de partículas de color blanco sucio de polímero. Este proble-  
ma de coloración aparece solamente cuando la concentración  
30 del producto de condensación en el hidróxido metálico alca-

1 lino es demasiado alta. Hemos encontrado que una concentra-  
ción del producto de condensación comprendida aproximadamen-  
te entre 0,10 y 3 % en peso es satisfactoria para conseguir  
5 los objetivos de esta invención y estas soluciones de recu-  
brimiento presentan solo un color ligeramente ambarino. Una  
concentración preferida es la comprendida entre 0,2 y 1 % en  
peso del producto de condensación en el hidróxido metálico  
alcalino.

10 Para evitar la acumulación de polímero en un reactor,  
se necesita una superficie mojable por el agua. Una superfi-  
cie sólida normal, como el acero inoxidable por ejemplo, no  
es mojable por el agua debido a la contaminación normal de  
dicha superficie con materias orgánicas por contacto con  
15 la atmósfera. La superficie debe ser limpiada, por ejemplo  
con ácido crómico o un limpiador abrasivo, y se volverá  
mojable por el agua. Sin embargo, esto no constituye la  
respuesta adecuada ya que la superficie no permanecerá en  
esas condiciones durante un periodo de tiempo suficiente,  
es decir, durante más de la duración de una sola reacción  
20 de polimerización. Esto quiere decir que la superficie debe  
ser limpiada de nuevo después de cada ciclo de polimeriza-  
ción. Por lo tanto, la aplicación de un recubrimiento a la  
superficie que sea mojable por el agua y que resista a la  
acumulación del polímero sobre la misma y permanezca sobre  
25 dicha superficie durante múltiples ciclos de reacción es  
más conveniente.

30 Cuando una superficie metálica o sólida no es mojable,  
un líquido como el agua forma sobre la misma gotitas y no  
fluye formando una película uniforme y lisa. El ángulo for-  
mado entre la tangente del lado de la gotita y la superfi-

1 cie metálica o vítrea se denomina "ángulo de contacto" y  
nos referimos a él como "zeta" ( $\theta$ ). Otra medida de la moja-  
bilidad de una superficie sólida es la tensión superficial  
5 crítica para mojar dicha superficie y viene expresada como  
" $\gamma_c$ ". La  $\gamma_c$  se mide en dinas/cm. Utilizando agua como pa-  
trón, para que una superficie sólida sea mojable,  $\theta$  debe ser  
igual a 0 o muy próximo a este valor y  $\gamma_c$  debe ser de 72  
dinas/cm o mayor.

10 Lo que es más importante, el material que está siendo  
aplicado a la superficie no solamente debe formar una super-  
ficie mojable sino que también debe formar una capa o pelí-  
cula sobre la misma que no sea fácilmente arrancable. Esta  
película se adhiere a la superficie sólida o metálica por  
15 adsorción y, en muchos casos, la película es una monocapa  
de material aplicado, cuyo espesor es del orden de una molé-  
cula. Estas películas de este espesor son invisibles a simple  
vista, resolviendo también así el problema de color al que  
nos hemos referido antes. Naturalmente, pueden producirse pe-  
20 lículas de mayor espesor cuando se utilizan soluciones de re-  
cubrimiento de mayor contenido en sólidos, películas o recu-  
brimientos que son visibles a simple vista. La película o  
capa formada por la composición de recubrimiento aplicada a  
la superficie no se arranca por lavado con agua. Es decir,  
25 el recubrimiento o película es resistente a la separación  
de las superficies cuando se pone en contacto con las mismas  
un medio de reacción acuoso turbulento, producido por la  
agitación de la mezcla de polimerización en el reactor.

30 Las soluciones de recubrimiento de esta invención se  
preparan por métodos convencionales, empleando calor y agi-  
tación cuando sea necesario. Habitualmente es satisfactoria

1 una temperatura del orden de unos 0° a unos 100°C. Es conve  
niente agitar durante la disolución. Cuando la concentra  
ción del producto de condensación está dentro de los límites  
5 antes dados, la solución de recubrimiento acuosa en hidróxi  
do de metal alcalino puede ser fácilmente rociada sobre las  
superficies internas del reactor mediante boquillas rociado  
ras montadas en el mismo. Además, el peso molecular del pro  
ducto de condensación influye sobre la concentración del pro  
ducto de condensación en la solución de recubrimiento o con  
10 tenido total de sólidos de dicha solución. El contenido to  
tal de sólidos del producto de condensación en las solucio  
nes de recubrimiento de esta invención está comprendido  
aproximadamente entre 0,10 y 3,0 % en peso. Los productos  
de condensación preferidos son aquéllos con un peso molecu  
lar comprendido entre 300 y 1000 aproximadamente. Sin embar  
15 go, como el peso molecular del producto de condensación in  
fluye en el contenido total de sólidos de la solución de  
recubrimiento, este contenido de sólidos puede ser en cier  
tos casos mayor del 3 % o menor del 0,10 % en peso.

20 Las soluciones acuosas de hidróxidos metálicos alcali  
nos empleadas en la preparación de las soluciones de recu  
brimiento de esta invención son las preparadas a partir de  
un metal del Grupo IA del sistema periódico. Por ejemplo,  
25 pueden emplearse hidróxidos como hidróxido sódico, hidróxido  
de litio, hidróxido potásico, hidróxido de rubidio, hidróxi  
do de cesio e hidróxido de francio. También pueden emplearse  
soluciones acuosas de otros compuestos. Por ejemplo, solucio  
nes acuosas de aminas cuaternarias, como hidróxidos de tetra  
alquilamonio y similares u otras sales de metales alcalinos  
30 como fosfatos, por ejemplo fosfato trisódico y similares. Pa

1 ra obtener los resultados deseados, la concentración del  
hidróxido metálico alcalino en la solución acuosa de recu-  
brimiento debe estar comprendida aproximadamente entre 0,04  
5 y 0,60 % en peso. Preferiblemente, la concentración de hi-  
dróxido metálico alcalino es de 0,10 a 0,25 % en peso.

Como se ha señalado anteriormente, la solución de re-  
cubrimiento se aplica habitualmente a las superficies inter-  
nas del reactor por rociada. Sin embargo, también es posible  
10 aplicar la solución de recubrimiento inundando el reactor  
y después vaciándolo o pintándolo a brocha, pero la rociada  
constituye el método de aplicación más práctico y económico.  
Después de rociar la solución de recubrimiento sobre las  
superficies internas y escurrir el reactor, la reacción de  
15 polimerización puede ser iniciada inmediatamente sin ningún  
otro tratamiento de dichas superficies. Sin embargo, se ha  
encontrado que se obtienen excelentes resultados cuando,  
después de aplicar la solución de recubrimiento a las super-  
ficies internas del reactor, las superficies recubiertas se  
20 rocían con agua y el reactor se escurre antes de cargarlo  
con la mezcla o receta de polimerización. También debe se-  
ñalarse que este recubrimiento funciona igualmente bien so-  
bre las superficies vítreas o metálicas, como acero inoxidable  
y similares.

25 Aunque no se conoce con certeza el mecanismo exacto  
de adhesión del recubrimiento a las superficies del reactor,  
se cree que implica cierto tipo de fuerza eléctrica o adsor-  
ción entre las superficies del reactor y el fenol o naftol  
polihídrico condensado. En cualquier caso, la composición  
de recubrimiento de esta invención elimina esencialmente la  
30 acumulación de polímero sobre las superficies del reactor

1 y la escasa acumulación de polímero que pueda producirse,  
si es que se produce alguna, es del tipo arenoso que es de  
tal naturaleza que se arranca fácilmente de las superficies  
del reactor sin necesidad de procedimientos manuales de ras-  
5 cado. La acumulación de polímero que debe evitarse es la de-  
nominada "acumulación de tipo papel", ya que este tipo de  
acumulación es muy difícil de arrancar y habitualmente requie-  
re el rascado manual o el uso de un chorro de agua o de otro  
líquido a gran presión. En cualquier caso, el reactor debe  
10 abrirse para limpiarlo lo que, naturalmente, permite que  
escape a la atmósfera el monómero que no ha reaccionado,  
por ejemplo cloruro de vinilo, lo que es peligroso.

De acuerdo con esta invención, pueden realizarse múlti-  
15 ples polimerizaciones sin abrir el reactor entre cargas su-  
cesivas. Aunque pueden realizarse múltiples cargas sin vol-  
ver a recubrir las superficies, se ha encontrado que es expe-  
ditivo y preferido recubrir las superficies internas del reac-  
tor después de cada carga para garantizar una producción  
uniforme y eficaz. Como se ha señalado anteriormente, con  
20 las boquillas rociadoras permanentemente montadas en puntos  
estratégicos del reactor, es posible alcanzar todas sus su-  
perficieas internas. Cuando se decide recubrir el reactor,  
este se escurre y las superficies internas del mismo se  
inundan de agua. La solución de recubrimiento se rocía sobre  
25 las superficies mediante las boquillas rociadoras y el  
reactor se escurre del exceso de solución de tal manera que  
la misma puede ser enviada a un sistema de recuperación, si  
se desea. Después, opcionalmente, las superficies se rocían  
con agua y se desprecia el efluente o se recupera, a volun-  
30 tad. A continuación el reactor se carga con el medio y los

1 ingredientes de polimerización en la forma habitual y co-  
mienza la reacción de polimerización. Naturalmente, se so-  
breentiende que el reactor puede recubrirse con la frecuen-  
5 cia que se desee sin abrirlo, incluso después de haber poli-  
merizado cada carga.

Después de la aplicación de la composición de recubri-  
miento sobre las superficies internas de la vasija de reac-  
ción y, cuando se desee, rociarlas con agua, la reacción  
10 a efectuar en el equipo puede ser iniciada inmediatamente,  
sin ninguna modificación particular de las técnicas de pro-  
cesado debidas a la presencia del recubrimiento. Además,  
la utilización de la vasija de reacción internamente recu-  
bierta de esta invención no afecta adversamente a la esta-  
15 bilidad térmica ni a otras propiedades físicas ni químicas  
de los polímeros producidos en él.

Aunque esta invención es específicamente ilustrada  
con respecto a la polimerización en suspensión del cloruro  
de vinilo, se sobreentiende que el aparato y el procedimien-  
20 to pueden ser aplicados análogamente a la polimerización  
en dispersión, emulsión o suspensión de cualquier monómero  
o monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, don-  
de se produzcan acumulaciones de polímero indeseables. Son  
ejemplos de estos monómeros otros haluros de vinilo y halu-  
25 ros de vinilideno, como bromuro de vinilo, cloruro de vini-  
lideno, etc; monómeros vinilidénicos que contienen por lo  
menos un grupo  $\text{CH}_2=\text{C}$  terminal, como ésteres de ácido acrí-  
lico, por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo,  
acrilato de butilo, acrilato de octilo, acrilato de ciano-  
etilo y similares; acetato de vinilo; ésteres de ácido me-  
30 tacrílico como metacrilato de metilo, metacrilato de butilo

1 y similares; estireno y derivados de estireno como  $\alpha$ -metil-  
estireno, viniltolueno y cloroestireno; vinilnaftaleno;  
5 diolefinas como butadieno, isopreno, cloropreno y similares;  
y mezclas de cualquier tipo de monómeros y otros monómeros  
vinilidénicos copolimerizables con aquellos así como otros  
monómeros vinilidénicos de los tipos conocidos por los exper-  
tos en este campo.

10 Esta invención, sin embargo, es especialmente aplicable  
a la polimerización en suspensión del cloruro de vinilo, solo  
o en mezcla con otro u otros monómeros vinilidénicos que  
contengan por lo menos un grupo  $\text{CH}_2=\text{C}$  terminal, copolimeri-  
zables con aquél en proporciones de hasta el 80 % o más en  
15 peso, calculado sobre el peso de la mezcla de monómeros,  
ya que la acumulación de polímero en la vasija de reacción  
constituye un problema especialmente grave en este caso.

20 En esta invención, el proceso de polimerización se  
lleva a cabo habitualmente a una temperatura comprendida  
entre 0 y 100°C aproximadamente, según el monómero o monóme-  
ros particulares polimerizados. Sin embargo, se prefiere  
emplear temperaturas comprendidas aproximadamente entre 40  
y 70°C ya que, a estas temperaturas, se obtienen los políme-  
ros con las propiedades más adecuadas. El tiempo de la reac-  
ción de polimerización varía aproximadamente entre 2 y 15  
25 horas.

30 El proceso de polimerización puede llevarse a cabo a  
las presiones autógenas, aunque pueden emplearse presiones  
superiores a la atmosférica de hasta 10 atmósferas o más,  
con alguna ventaja en el caso de los monómeros más voláti-  
les. También pueden emplearse presiones superatmosféricas  
con los monómeros que presentan la volatilidad requerida a

1 las temperaturas de reacción que permiten la refrigeración  
a reflujo de la mezcla de reacción.

Además, el proceso de polimerización puede llevarse  
a cabo utilizando la técnica de reactor lleno. Es decir,  
5 la vasija de reacción está completamente llena con el me-  
dio de polimerización y se mantiene así durante toda la  
reacción mediante la adición constante a la misma de agua  
o de líquido suplementario adicional que contiene el monóme-  
ro o monómeros en las mismas proporciones que al empezar.  
10 Después de añadir una cierta cantidad predeterminada de  
líquido, se termina la reacción de polimerización, habitual-  
mente por adición a la misma de un agente interruptor. La  
necesidad de la adición de líquido es debida a la contrac-  
ción de volumen del medio de reacción, producida por la  
15 conversión del monómero o monómeros en el estado polimé-  
rico.

Los productos de condensación de fenoles o naftoles  
polihídricos utilizados en esta invención se oxidan cuando  
se exponen normalmente al oxígeno. Esta oxidación no es per-  
judicial si el producto de condensación se utiliza dentro  
20 de un corto tiempo después de ser preparado. Sin embargo,  
la oxidación del producto de condensación produce un oscu-  
recimiento de su color con las consiguientes dificultades,  
como se ha señalado anteriormente. Además, la adherencia  
25 del producto de condensación a las superficies del reactor  
es adversamente afectada por dicha oxidación. Para reducir  
la posibilidad de aparición de problemas de color, incluso  
cuando se utilizan concentraciones muy bajas de los pro-  
ductos de condensación en las soluciones de recubrimiento  
30 de esta invención, frecuentemente es conveniente incorporar

1 antioxidantes a la solución de recubrimiento. Esta adición  
no afecta adversamente a las propiedades ni al comportamien-  
to de las soluciones de recubrimiento. Se ha hallado que  
5 cuando se incorpora ácido ascórbico o ascorbato sódico a la  
solución de recubrimiento, en proporciones comprendidas  
aproximadamente entre 0,02 y 0,10 % en peso, esta adición  
retrasa significativamente el oscurecimiento de la solución  
y también retrasa el aumento del tiempo de adsorción. Puede  
emplearse cualquier otro antioxidante como ditionito sódico,  
10 sal sódica de "ácido fenólico" y similares.

Para clasificar los diversos recubrimientos, especial-  
mente como se indica en los ejemplos específicos que siguen  
aquí, se ha diseñado una escala de puntuación con respecto  
a la acumulación del tipo de papel y arenosa. Un reactor  
15 sin recubrir, considerado como control, donde se producen  
cantidades normales de ambos tipos de acumulación, recibe  
una puntuación de 1,5. Cualquier puntuación por debajo de  
1,0 es buena o constituye una mejora clara. En otras pala-  
bras, una puntuación de 0,0 es perfecta y así sucesivamente.

20 Para ilustrar mejor esta invención, se incluyen los  
siguientes ejemplos específicos. Sin embargo, se sobreentien-  
de que están simplemente destinados a ilustrar pero no a  
limitar la invención. En los ejemplos, todas las partes y  
porcentajes se dan en peso salvo indicación en contrario.

#### EJEMPLO 1

25 En este ejemplo, se emplea en la solución de recubri-  
miento resorcinol autocondensado. Se preparan dos resorcino-  
les autocondensados, uno sin utilizar catalizador y el otro  
empleando NaOH al 25 % en moles como catalizador. En cada  
30 caso, el resorcinol se calienta o hierve en una vasija de

1 reacción en atmósfera de nitrógeno. Cuando no se emplea cata-  
lizador, el calentamiento se prosigue durante 8 horas a 300°C.  
El producto resultante se convierte en una solución de recu-  
brimiento que contiene 3 % del resorcinol autocondensado en  
5 una solución al 1 % de NaOH. El pH de la solución de recu-  
brimiento es 12. Cuando se utiliza el catalizador, el calen-  
tamiento se realiza bajo nitrógeno durante 22 minutos a  
245°C y durante 27 minutos a 305°C. Se prepara una solución  
de recubrimiento que contiene 0,2 % del resorcinol autocon-  
10 densado en una solución al 1 % de NaOH y el pH resultante  
es 12. Los reactores se limpian con Ajax y se recubren con  
cada una de las soluciones, enjuagando el recubrimiento con  
agua. Cada uno de los recubrimientos tiene una  $\gamma_c$  superior a  
72 dinas/cm. Después se carga en cada reactor la siguiente  
15 receta:

Cloruro de vinilo	1000 g
Agua (desmineralizada)	2055 g
Vinol 540 <sup>(1)</sup>	0,5 g
SBP <sup>(2)</sup> (catalizador)	0,5 cc

- 20 (1) Poli(acetato de vinilo) hidrolizado al 88 %  
(2) Peroxidicarbonato de di-sec-butilo.

Se utiliza un reactor lleno en las polimerizaciones,  
agregándose agua suficiente para mantener el reactor lleno.  
25 La temperatura se mantiene a 57°C y el medio de reacción se  
agita. El agua se agrega durante la reacción a medida que  
la mezcla se contrae debido a la formación del polímero. Una  
vez agregados 400 g de agua, se interrumpe la reacción. Des-  
pués se saca en la forma habitual el contenido de cada reac-  
tor. Después de retirar la carga de polímero del reactor,  
30 las superficies internas se enjuagan con agua y a continua-

1 ción se recubren de nuevo y se enjuagan con agua, introdu-  
ciendo y polimerizando una segunda carga. Una vez polimeriza-  
da la segunda carga, se polimeriza una tercera carga siguien-  
do el procedimiento que acabamos de señalar. Una vez comple-  
5 tada la tercera carga, se clasifican las superficies internas  
del reactor de acuerdo con el procedimiento antes mencionado  
para clasificar dichas superficies. Los resultados fueron  
los siguientes:

10

	Puntuación de la acu- mulación	
	<u>Tipo papel</u>	<u>Arenosa</u>
1. Control (sin recubrimiento)	1,5	1,5
2. Producto sin catalizador	0,1	0,0
3. Producto con catalizador	0,2	0,3

15 Los resultados demuestran la superioridad del reactor  
recubierto sobre el reactor no recubierto.

#### EJEMPLO 2

20 En este ejemplo, se emplea hidroquinona autocondensada  
en la solución de recubrimiento. La reacción se lleva a ca-  
bo en una vasija de reacción en atmósfera de nitrógeno, ca-  
lentando hidroquinona más 12,5 moles% de NaOH durante 15 minutos a  
220°C. El producto se disuelve en NaOH acuoso para formar  
una solución de hidroquinona autocondensada al 0,2 %, con  
un pH de 9. Para identificar este producto, se designa como  
25 "Recubrimiento A". Se prepara una segunda hidroquinona auto-  
condensada calentando hidroquinona con 25 moles% de NaOH y 10 mo-  
les% de ácido ascórbico durante 5 minutos a 280°C. Este producto  
también se disuelve en NaOH acuoso para dar una solución al  
0,2 % con un pH de 9. Este producto se identifica como  
30 "Recubrimiento B". Utilizando el procedimiento indicado en  
el Ejemplo 1, se recubren las superficies internas de los

1 reactores con los Recubrimientos A y B. Cada recubrimiento  
presenta una  $\gamma_c$  superior a 72 dinas/cm. Después siguiendo  
el procedimiento del Ejemplo 1 y utilizando la receta de  
5 dicho ejemplo, se realizan tres cargas en los reactores re-  
cubiertos y después se clasifican los reactores, con los  
siguientes resultados:

	Puntuación de la acumulación	
	Tipo papel	Arenosa
10 1. Control (sin recubrimiento)	1,5	1,5
2. Recubrimiento A	0,2	0,3
3. Recubrimiento B	0,3	0,2

También aquí se observan los resultados superiores del reactor recubierto sobre el reactor sin recubrir.

15 EJEMPLO 3

En este ejemplo, se prepara catecol autocondensado calentando catecol más 25 moles% de NaOH durante 5 minutos a 270°C, en atmósfera de nitrógeno. El producto se disuelve en NaOH acuoso para dar una solución de catecol autocondensado al  
20 0,2 % con un pH de 9,2. Una vasija de reacción se recubre con esta solución en la forma descrita en el Ejemplo 1. El recubrimiento tiene una  $\gamma_c$  superior a 72 dinas/cm en 5 segundos. Después se realizan tres cargas de polimerización como en el Ejemplo 1, con los siguientes resultados: acumulación tipo papel 0,3 y acumulación arenosa 0,3.

25 EJEMPLO 4

En este ejemplo, se utiliza un fenol polihídrico condensado que se prepara por co-condensación de hidroquinona y resorcinol. Se hacen reaccionar 50 moles por ciento de hidroquinona (1,1 g) con 50 moles por ciento de resorci-

30

1        nol (1,1 g), calentando durante 5 minutos a 300°C, en pre-  
sencia de 0,4 g de NaOH al 50 % (12,5 % molar) como cata-  
lizador. El producto se disuelve en NaOH al 0,2 % para for-  
5        mar una solución al 0,5 % con un pH de 12. Una vasija de  
reacción se recubre con esta solución de la misma forma que  
en el Ejemplo 1. El recubrimiento presenta una  $\gamma_c$  superior  
a 72 dinas/cm en 5 segundos. Después se realizan tres cargas  
de polimerización como en el Ejemplo 1, con los siguientes  
resultados:

10

<u>Acumulación</u>	<u>Control (sin recubrimiento)</u>	<u>Primera carga</u>	<u>Segunda carga</u>	<u>Tercera carga</u>
Papel	1,5	0,2	0,0	0,0
Arenosa	1,5	0,0	0,3	0,4

15        Son evidentes los resultados superiores del reactor  
recubierto sobre el reactor sin recubrir.

20        El recubrimiento de las superficies internas del reac-  
tor de polimerización, de acuerdo con esta invención, reduce  
sustancialmente y en muchos casos elimina prácticamente la acu-  
mulación de polímeros sobre dichas superficies, durante la  
reacción de polimerización y por lo tanto produce un aumen-  
to de producción por unidad de tiempo. En los casos donde  
se produce una pequeña acumulación de polímero sobre las  
superficies internas, esta no es del tipo duro y difícil de  
25        eliminar y se arranca fácilmente sin emplear los difíciles  
y tediosos métodos de rascado que actualmente son necesarios  
en este campo. Lo que es más importante, esta invención  
permite operar un sistema de polimerización cerrado que, en  
el caso de la polimerización del cloruro de vinilo, tiene  
la ventaja de reducir drásticamente las partes por millón  
de cloruro de vinilo en la atmósfera de la fábrica. Esta re-  
30        ducción del cloruro de vinilo en la atmósfera cumple los re-

1       quisitos recientemente promulgados por la OSHA (Occupatio-  
nal Safety and Health Administration) y la EPA (Environmen-  
tal Protection Agency). Otras numerosas ventajas de esta  
5       invención resultarán evidentes a los expertos en este cam-  
po.

      Aunque esta invención ha sido descrita mediante sus  
realizaciones específicas, ciertas modificaciones y equiva-  
lentes resultarán evidentes a los expertos en este campo y  
se pretende que queden incluídas dentro de los límites de  
10       esta invención, que ha de ser limitada solamente por el al-  
cance de las reivindicaciones del apéndice.

      En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15       1. Un procedimiento para eliminar sustancialmente la  
acumulación de polímeros sobre las superficies internas de  
una vasija de reacción de polimerización cuyo procedimen-  
to comprende:

20       a) someter a reacción de condensación uno o varios  
fenoles polihídricos o un naftol polihídrico, se-  
leccionados dichos fenoles polihídricos del grupo  
formado por resorcinol, hidroquinona, catecol y  
floroglucinol, en atmósfera inerte y, opcionalmen-  
te, en presencia de un catalizador;

25       b) combinar el producto de la etapa anterior con un  
hidróxido metálico alcalino acuoso, para producir  
una solución de recubrimiento y

30       c) aplicar a las superficies internas de la vasija  
de reacción de polimerización la solución de recu-  
brimiento de la etapa anterior para producir un

1 recubrimiento sobre dichas superficies.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde una vez aplicada la solución de recubrimiento a las superficies, el recubrimiento sobre dichas superficies se enjuaga con agua antes de iniciar la polimerización en dicha vasija.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la solución de recubrimiento contiene alrededor de 0,10 a 3,0 % en peso de dicho producto de condensación.

10 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el hidróxido metálico alcalino es hidróxido sódico.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el hidróxido metálico alcalino es hidróxido potásico.

15 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el hidróxido metálico alcalino es hidróxido de litio.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el fenol polihídrico es resorcinol.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el fenol polihídrico es hidroquinona.

20 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el fenol polihídrico es catecol.

10. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la solución de recubrimiento contiene alrededor de 0,02 a 0,10 % en peso de un antioxidante.

25 11. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el fenol polihídrico es resorcinol y el hidróxido metálico alcalino es hidróxido sódico.

30 12. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el fenol polihídrico es resorcinol y el hidróxido metálico alcalino es hidróxido sódico.

1

13. Un procedimiento según la reivindicación 12, donde la solución de recubrimiento contiene alrededor de 0,10 a 3,0 % en peso de dicho producto de condensación.

5

14. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el producto de condensación es el productos de autocondensación de un fenol polihídrico.

15. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el producto de condensación es el producto de condensación de dos o más fenoles polihídricos.

10

16. Un procedimiento según la reivindicación 15, donde el producto de condensación es el producto de co-condensación de resorcinol e hidroquinona.

15

17. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde las superficies recubiertas se caracterizan por presentar una tensión superficial crítica de 72 dinas/cm como mínimo y un ángulo de contacto con el agua igual a 0 aproximadamente.

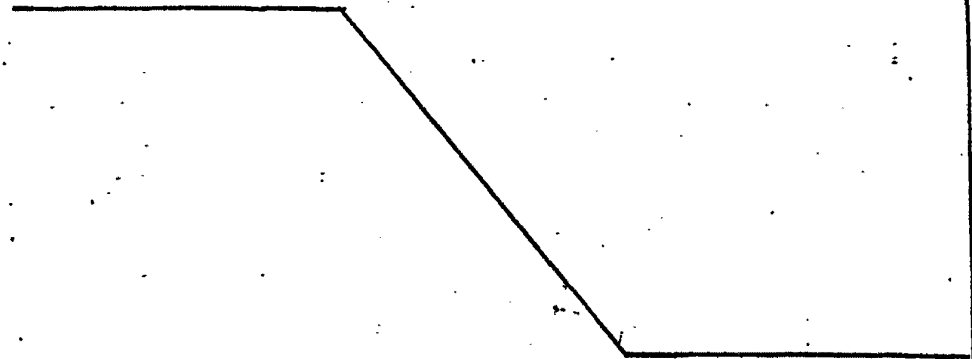
20

18. Un procedimiento según la reivindicación 17, donde el producto de condensación es resorcinol autondensado.

19. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: "UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR SUSTANCIALMENTE LA ACUMULACION DE POLIMEROS".

25

30

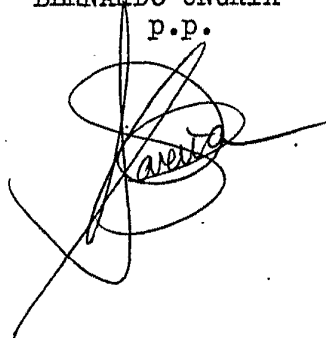


1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veinticinco páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 28 de marzo de 1.978  
BERNARDO UNGRIA  
p.p.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'BERNARDO UNGRIA', is written over the typed name. The signature is stylized and somewhat illegible due to overlapping loops.

10

15

20

25

30