

IN.-



Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

ES

11
21

NUMERO

468.509

10 A 1

22

FECHA DE PRESENTACION

3-4-1.978

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
807.957	20-6-1.977	Estados Unidos
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07H, B01J, C08F	
64 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR SUSTANCIALMENTE LA ACUMULACION - DE POLIMEROS SOBRE LAS SUPERFICIES INTERNAS DE UNA VASIJA DE REAC- CION DE POLIMERIZACION.		
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, el cual ha cedido sus derechos a la entidad solicitante.		
73 TITULAR (ES)		
El mismo solicitante		
74 REPRESENTANTE		
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

15

Esta invención se refiere a una vasija de reacción de polimerización con un recubrimiento aproximadamente monocapa sobre sus superficies internas, que se obtiene por aplicación a la misma de una solución acuosa de recubrimiento que contiene un tanino como, por ejemplo, ácido tánico. Cuando se polimerizan monómeros olefínicos, como haluros de vinilo, haluros de vinilideno y monómeros vinilidénicos que contienen por lo menos un grupo terminal $\text{CH}_2=\text{C}$ en dicha vasija de reacción recubierta, se elimina esencialmente la acumulación de polímeros sobre las superficies internas de la misma. Pueden realizarse múltiples cargas de polímero en dicha vasija recubierta sin abrir la misma entre cargas, evitándose así el escape a la atmósfera del monómero que no ha reaccionado.

20

25

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Diversos procesos de polimerización se realizan habitualmente en grandes vasijas o reactores con medios de agitación montados en las mismas y también frecuentemente provistos de equipos auxiliares como deflectores y similares. En muchos casos, estos procedimientos producen finalmente depósitos indeseables de polímero sobre las superficies internas del reactor en el transcurso de la reacción de polimerización. Estos depósitos perturban la eficaz transmisión de calor desde y al interior del reactor. Además, estos

1 depósitos o acumulaciones de polímero tienen tendencia a
deteriorarse y fragmentarse parcialmente contaminando la
mezcla de reacción y los productos obtenidos en la misma.
Esta acumulación de polímeros sólidos sobre las superficies
5 del reactor no solamente interfiere con la transmisión de
calor sino que también disminuye la productividad y afecta
adversamente a la calidad del polímero.

Este problema es especialmente grave en la producción
comercial de polímeros y copolímeros de haluros de vinilo
10 y de vinilideno, cuando se polimerizan solos o con otros mo-
nómeros vinilidénicos con un grupo $\text{CH}_2=\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ terminal o con
monómeros poliolefinicos polimerizables. Por ejemplo, en
la producción comercial de polímeros de cloruro de vinilo,
éstos se producen habitualmente en forma de partículas dis-
15 cretas por polimerización en sistemas en suspensión acuosa.
Cuando se emplea este sistema de polimerización, el cloruro
de vinilo, y los otros comonómeros si se utilizan, se mantie-
nen en forma de pequeñas gotitas discretas mediante agentes
suspensores y agitación. Cuando la reacción es completa, el
20 polímero resultante se lava y seca. Estas reacciones de po-
limerización en suspensión acuosa se efectúan habitualmente
bajo presión en reactores metálicos provistos de deflecto-
res y agitadores de gran velocidad. Sin embargo, estos sis-
temas en suspensión presentan tendencia a la inestabilidad
25 y durante la reacción de polimerización se acumula sobre las

1 superficies interiores del reactor de polimerización,
incluidas las superficies de los deflectores y del agita-
dor, el cloruro de vinilo polimérico, por ejemplo el poli-
(cloruro de vinilo) (PVC). Evidentemente, el polímero acu-
5 mulado debe ser eliminado ya que da lugar a una nueva for-
mación de polímero acumulado que a su vez produce una cos-
tra que influye adversamente en la transmisión de calor
y contamina al polímero que está siendo producido.

10 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 indica-
do antes, la práctica habitual ha consistido en abrir el
reactor después de haber completado cada reacción de poli-
15 merización y limpiar las paredes, los deflectores y el agi-
tador mediante rascado del polímero acumulado. Una opera-
ción como esta no solamente es costosa, tanto en mano de
obra como en tiempo parado del reactor, sino que presenta
posibles riesgos para la salud de los operarios. Aunque
antes de ahora se han propuesto diversos métodos para redu-
20 cir la cantidad y la naturaleza del depósito de polímeros
sobre las superficies del reactor de polimerización, como
limpieza con disolventes, diversos limpiadores hidráulicos
y mecánicos del reactor y similares, ninguno de ellos ha
25 resultado ser la última palabra en la eliminación del depó-
sito de polímeros. Es decir, estos diversos métodos y aparatos

1 tos han realizado un trabajo aceptable pero todavía queda
lugar para mejoras en este campo, especialmente desde un
punto de vista económico.

5 También se sabe cómo recubrir las superficies *internas*
de los reactores con diversas sustancias químicas en *solu-*
10 ciones de recubrimiento para evitar la acumulación de *polí-*
meros sobre dichas superficies. Muchas de estas *soluciones*
de recubrimiento dan excelentes resultados. Sin embargo, des-
de el punto de vista económico y de la facilidad de manipu-
lación, sería muy interesante disponer de un material *solu-*
15 ble en agua que, una vez aplicado a las superficies *internas*
de un reactor mediante una solución acuosa, evitara la acumu-
lación de polímeros sobre las mismas.

COMPENDIO DE LA INVENCION

15 Hemos hallado inesperadamente que cuando las superfi-
cies internas de un reactor de polimerización se recubren
con una solución acuosa que contiene un tanino, se elimina
sustancialmente la acumulación de polímeros sobre dichas su-
20 perficies internas del reactor. Debido a la naturaleza de la
solución o composición de recubrimiento, puede ser aplicada
a las superficies internas del reactor sin abrir éste, pro-
porcionando así un sistema de polimerización cerrado. Median-
te el uso de esta composición de recubrimiento, se obtiene
25 la tensión superficial, (γ_c) necesaria para mojar una superfi-
cie sólida. Durante la polimerización de los monómeros en di-

1 cha vasija de reacción o reactor recubierto, ésta se rea-
liza en un medio de polimerización acuoso que se mantiene
en constante contacto con dichas superficies recubiértas
durante toda la reacción de polimerización.

5 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se aplica una pelícu-
la o recubrimiento de un tanino a las superficies internas
de un reactor o vasija de polimerización simplemente ponien-
do en contacto dichas superficies con una solución acuosa
10 de dicho tanino. Análogamente, todas las superficies ex-
puestas del interior del reactor, como los deflectores, el
agitador o mecanismo mezclador, el refrigerante cuando se
emplea y similares, también se tratan de la misma forma.
Después de la aplicación del tanino a las superficies inter-
15 nas del reactor, éstas se enjuagan con agua, por ejemplo
por rociada o llenando el reactor de agua y después vacián-
dolo, quedando sorprendentemente sobre dichas superficies
una película o recubrimiento fuertemente adherido de tanino
que no es afectado por el medio de polimerización incluso
20 aunque se agite fuertemente durante la reacción de polime-
rización.

Los taninos o tanatos aquí utilizados son los obte-
nidos por lixiviación y extracción de madera, hojas, cor-
tezas, agallas, nueces y frutos de ciertos árboles y plan-
25 tas. La madera, hojas, cortezas, etc, habitualmente se li-

1 xivian con acetona y/o agua y después la solución se extrae
con acetato de etilo que se evapora a continuación. Los tani-
nos se identifican habitualmente mediante la fuente de extrac-
ción, es decir, el árbol o la planta, por ejemplo "taninos
5 de castaño" que se obtienen por lixiviación y extracción de
la madera del castaño.

De acuerdo con un artículo que apareció en la serie de
monografías TAPPI n° 6, publicado en 1948 por la "Technical
Association of The Pulp and Paper Industry", págs. 146 a 161,
10 los taninos se dividen en dos grupos principales, a saber,
taninos hidrolizables y taninos condensados. Los taninos hidro-
lizables son aquéllos cuyos núcleos bencénicos están unidos
en un complejo mayor mediante átomos de oxígeno y pueden ser
separados en componentes sencillos mediante los ácidos o enzi-
15 mas hidrolizantes, como la tanasa y la emulsina. Los taninos
condensados son aquéllos en que los núcleos están unidos en-
tre sí por enlaces de carbono y no pueden ser separados por
los ácidos y las enzimas.

Como ejemplos de taninos hidrolizables y su fuente,
20 podemos citar el tanino de agalla china o ácido tánico, los
taninos de mirobálano (frutos), taninos de valonia (cúpulas y
barbas), taninos de castaño (madera), taninos de divi-divi
(vainas) y similares. Como ejemplos de taninos condensados
y su fuente, podemos citar los taninos de roble (corteza),
25 taninos de abeto (corteza), taninos de sebo (corteza), tani-

1 nos de zumaque (hojas), taninos de quebracho (madera), taninos de mangle (corteza), taninos de gambir (hojas) y similares. Ambas clases de tanino funcionan igualmente bien en esta invención.

5 Uno de los taninos importantes es el ácido tánico que también se obtiene de la extracción de las escamas de los frutos de roble y zumaque. El ácido tánico es un polvo amorfo lustroso, débilmente amarillento, que se presenta como escamillas centelleantes o masas esponjosas. Sus propiedades
10 están descritas en el "Diccionario Químico Condensado", novena edición, publicado por Van Nostrand Reinhold Company. Además del ácido tánico, los taninos preferidos son el tanato amónico y los taninos o extractos de quebracho, castaño y sebo.

15 Las soluciones de recubrimiento de los taninos se encuentran en la región ácida, con un valor del pH comprendido aproximadamente entre 3,0 y 5,0. Se ha encontrado, por ejemplo en el caso del ácido tánico, que si la solución se neutraliza parcialmente con hidróxido sódico a un pH superior a 5, la adsorción del recubrimiento sobre la superficie es adversamente
20 afectada y, por consiguiente, se prefiere el estado ácido. Sin embargo, se ha encontrado inesperadamente que la neutralización con NH_4OH es única en el sentido de que puede emplearse un pH 7 con una adsorción entre buena y excelente. Además se ha encontrado que la inclusión en la solución de recubrimiento de cantidades controladas de iones metálicos, forma
25

1 complejos con el tanato amónico y otros taninos naturales para formar recubrimientos adsorbidos más resistentes sobre las superficies del reactor. La inclusión de iones metálicos con los taninos en la solución de recubrimiento no es necesaria ya
5 que los taninos por sí solos cumplen los objetivos de esta invención en los procesos de polimerización en suspensión. Se prefiere el uso de taninos complejos con iones metálicos en los procesos de polimerización en emulsión ya que algunos recubrimientos de tanino son susceptibles de eliminación por
10 los agentes tensoactivos normalmente empleados en las recetas de polimerización en emulsión.

Normalmente se emplea agua desmineralizada en la preparación de las soluciones de recubrimiento de tanino. Los iones calcio y magnesio pueden introducirse en la solución de recubrimiento empleando cantidades controladas de agua corriente
15 al preparar la solución de recubrimiento. Además, pueden emplearse iones aluminio mediante la adición a la solución de recubrimiento de cantidades controladas de cloruro de aluminio. La cantidad de iones metálicos en la solución de recubrimiento de los taninos puede variar pero habitualmente está
20 comprendida entre unas 20 y unas 200 ppm. La cantidad de cualquier ión metálico varía dentro de estos límites. Por ejemplo, cuando se agrega agua corriente a la solución de recubrimiento, contiene aproximadamente 20 ppm de calcio y
25 3 ppm de magnesio. Naturalmente, esta cantidad varía con la

1 fuente de agua corriente. El agua corriente a utilizar puede ser analizada para determinar el contenido metálico y determinar así la cantidad a emplear en la preparación de la solución de recubrimiento del tanino.

5 Hemos hallado que una concentración de tanino o de tanato comprendida aproximadamente entre 0,03 % y 5,0 % en peso en agua es satisfactoria para conseguir los objetivos de esta invención y estas soluciones de recubrimiento son prácticamente incoloras o solo ligeramente ambarinas. Preferiblemente se emplea una concentración de tanino en agua del 0,1
10 a 0,5 %.

Para evitar la acumulación de polímero en un reactor, es necesario disponer de una superficie mojable por el agua. Una superficie sólida normal, como el acero inoxidable por
15 ejemplo, no es mojable por el agua debido a la contaminación normal de dicha superficie con materiales orgánicos mediante su contacto con la atmósfera. La superficie puede ser limpiada, por ejemplo con ácido crómico o con un limpiador abrasivo y de esta forma se vuelve mojable por el agua. Sin embargo,
20 esto no constituye la respuesta exacta ya que la superficie no permanece en esas condiciones durante un periodo de tiempo suficiente, es decir, durante más del tiempo de duración de una sola reacción de polimerización. Esto quiere decir que la superficie debe ser limpiada de nuevo después de
25 cada ciclo de polimerización. Por lo tanto, es más convenient-

1 te aplicar un recubrimiento a la superficie que sea mojable por el agua y resista a la acumulación de polímero sobre dicha superficie y además permanezca sobre la misma durante varios ciclos de reacción.

5 Cuando una superficie metálica o sólida no es mojable, un líquido como el agua sobre la misma forma gotitas y no fluye formando una película uniforme y lisa. El ángulo formado entre la tangente de la superficie de la gotita y la superficie metálica o vítrea se denomina "ángulo de contacto" y nos referimos a él con la letra "theta" (θ). Otra medida de la mojabilidad de una superficie sólida es la tensión superficial crítica para mojar una superficie sólida y se expresa como " γ_c ". La γ_c se mide en dinas por centímetro. Utilizando agua como patrón, para que una superficie sólida sea mojable, θ debe ser igual a 0 o muy próxima a este valor y γ_c debe ser 72 dinas/cm o mayor.

10

15

Lo que es más importante, el material que está siendo aplicado a la superficie no solo debe formar una superficie mojable sino formar también una capa o película sobre la misma que no sea fácilmente separable. Esta película se adhiere a la superficie sólida o metálica por adsorción y, en muchos casos, la película es una monocapa del material aplicado, con un espesor del orden de una molécula. Las películas de las composiciones de recubrimiento de esta invención tienen un espesor de unos 20 Å o menos, indicando así que la pelícu-

20

25

1 la tiene un espesor de aproximadamente una molécula. La pel-
cula o capa formada por la composición de recubrimiento aplica-
da a la superficie no puede ser eliminada por lavado con agua.
Es decir, el recubrimiento o película es resistente a la sepa-
5 ración de las superficies cuando entra en contacto con ellas un
medio de reacción acuoso turbulento, producido por la agita-
ción de la mezcla de polimerización en el reactor.

Las soluciones de recubrimiento de esta invención se
preparan por métodos convencionales, empleando calor y agi-
tación cuando sea necesario. Habitualmente es satisfactoria
10 una temperatura del orden de unos 5° a unos 100°C. Es conve-
niente agitar durante la disolución. Cuando la concentración
del tanino está comprendida dentro de los límites antes dados,
la solución acuosa de recubrimiento puede ser fácilmente ro-
ciada sobre las superficies internas del reactor a través de
15 boquillas rociadoras montadas en el mismo. El peso molecular
del tanino influye en la concentración de tanino en la solu-
ción de recubrimiento o en el contenido total de sólidos de
dicha solución. El contenido total de sólidos del tanino en
20 la solución de recubrimiento de esta invención será del orden
del 0,1 a 0,5 % en peso aproximadamente. Los taninos utili-
zados en esta invención son los que tienen un peso molecular
promedio comprendido aproximadamente entre 500 y 3000. Sin
embargo, como el peso molecular del tanino afecta al conte-
25 nido total de sólidos en la solución de recubrimiento, este

1 contenido total de sólidos puede ser en ciertos casos superior a 0,5 % o inferior a 0,1 % en peso.

5 Como se ha indicado anteriormente, la solución de recubrimiento se aplica habitualmente a las superficies internas del reactor por rociada. Sin embargo, también es posible aplicar la solución de recubrimiento por inundación del reactor y después vaciado o a brocha pero la rociada constituye el método más práctico y económico de aplicación. Después de aplicar la solución de recubrimiento a las superficies internas del reactor, las superficies recubiertas se rocían con agua y el reactor se drena antes de cargarlo con la mezcla o receta de polimerización. También debe señalarse que este recubrimiento actúa igualmente bien sobre superficies vítreas o metálicas, como acero inoxidable y similares.

15 Aunque no se conoce con certeza el mecanismo exacto de la adhesión del recubrimiento a las superficies del reactor, se cree que implica algún tipo de fuerza eléctrica o adsorción entre las superficies del reactor y el tanino. En cualquier caso, la composición de recubrimiento de esta invención elimina esencialmente la acumulación de polímeros sobre las superficies del reactor y el pequeño depósito de polímero, si es que hay alguno, que pudiera producirse es del tipo arenoso, de tal naturaleza que puede eliminarse fácilmente de las superficies del reactor sin necesidad de procesos de raspado manual. La acumulación de polímero que debe evitarse es lo que

20

25

1 se denomina "depósito de papel" ya que este tipo de acumula-
ción es muy difícil de separar y habitualmente requiere el
rascado a mano o el uso de un chorro de agua u otro líquido
a gran presión. En cualquier caso, el reactor debe abrirse
5 para poderlo limpiar lo que, naturalmente, permite que esca-
pe a la atmósfera el cloruro de vinilo que no ha reaccionado.

De acuerdo con esta invención, pueden realizarse múlti-
ples polimerizaciones sin abrir el reactor entre cargas su-
cesivas. Aunque pueden emplearse múltiples cargas sin volver
10 a recubrir las superficies, se ha encontrado expeditivo, y
preferido, recubrir las superficies internas del reactor des-
pués de cada carga para garantizar una producción uniforme y
eficaz. Como se ha señalado anteriormente, con las boquillas
rociadoras permanentemente montadas en puntos estratégicos
15 del reactor, es posible alcanzar todas las superficies inter-
nas del mismo. Cuando se decide volver a recubrir el reactor,
este último se drena y las superficies internas del reactor
se inundan de agua. La solución de recubrimiento se rocía so-
bre las superficies mediante las boquillas rociadoras y el
20 reactor se drena del exceso de solución de tal manera que la
misma puede ser enviada a un sistema de recuperación, si se
desea. Después las superficies se rocían con agua y el efluen-
te se tira o se recupera a voluntad. A continuación se carga
el reactor con el medio y los ingredientes de polimerización
25 en la forma habitual y comienza la reacción de polimerización.

1 Naturalmente, se sobreentiende que puede volver a recubrirse
el reactor con la frecuencia deseada sin abrir el mismo,
incluso después de haber polimerizado cada carga.

5 Después de la aplicación de la composición de recubri-
miento a las superficies internas de la vasija de reacción
y rociada de las mismas con agua, la reacción que ha de lle-
varse a cabo en el equipo puede iniciarse inmediatamente,
sin necesidad de ninguna modificación particular de las téc-
10 nicas de transformación como consecuencia de la presencia
del recubrimiento. Además, la utilización de la vasija de
reacción recubierta internamente de esta invención no afecta
adversamente a la estabilidad térmica ni a otras propiedades
físicas o químicas de los polímeros producidos en ella.

15 Aunque esta invención es ilustrada específicamente en
relación con la polimerización en suspensión del cloruro de
vinilo, se sobreentiende que el aparato y el procedimiento
pueden ser aplicados análogamente en la polimerización en
dispersión, emulsión o suspensión de cualquier monómero o mo-
nómeros etilénicamente insaturados polimerizables, donde se
20 produzca una acumulación indeseable de polímero. Son ejemplos
de estos monómeros otros haluros de vinilo y haluros de vini-
lideno como bromuro de vinilo, cloruro de vinilideno, etc; mo-
nómeros vinilidénicos que contienen por lo menos un grupo
25 $\text{CH}_2=\text{C}$ terminal, como los ésteres de ácido acrílico, por
ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de bu-

1 tilo, acrilato de octilo, acrilato de cianoetilo y similares;
acetato de vinilo; ésteres de ácido metacrílico como metacri-
lato de metilo, metacrilato de butilo y similares; estireno
y derivados de estireno como α -metilestireno, viniltolueno,
5 y cloroestireno; vinilnaftaleno; diolefinas como butadieno,
isopreno, cloropreno y similares; y mezclas de cualesquiera
de estos tipos de monómeros y otros monómeros vinilidénicos
copolimerizables con ellos así como otros monómeros vinili-
dénicos de los tipos conocidos por los expertos en este
10 campo.

Esta invención, sin embargo, es especialmente aplica-
ble a la polimerización en suspensión del cloruro de vinilo,
solo o en mezcla con otro u otros monómeros vinilidénicos
conteniendo como mínimo un grupo $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ terminal, copolime-
15 rizable con aquél en proporciones de hasta alrededor del
80 % en peso o más, 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 lle-
va a cabo habitualmente a una temperatura comprendida entre
unos 0°C y unos 100°C , según el monómero o monómeros parti-
culares que están siendo polimerizados. Sin embargo, se pre-
fiere emplear temperaturas comprendidas entre unos 40 y unos
25 70°C ya que a estas temperaturas se obtienen polímeros con las

1 propiedades más beneficiosas. El tiempo de la reacción de
polimerización varía entre 2 y 15 horas aproximadamente.

El proceso de polimerización puede llevarse a cabo
a las presiones autógenas aunque pueden emplearse presiones
5 superiores a la atmosférica de hasta 10 atmósferas o más
para obtener ciertas ventajas en el campo de los monómeros
más volátiles. También pueden emplearse presiones superiores
a la atmosférica con los monómeros que presentan la volati-
lidad requerida a las temperaturas de reacción que permiten
10 la refrigeración a reflujo de la mezcla de reacción.

Además, el proceso de polimerización puede llevarse
a cabo utilizando una técnica de reactor lleno. Es decir,
la vasija de reacción se llena por completo con el medio de
polimerización y se mantiene así durante toda la reacción
15 mediante la adición constante de agua o de líquido complemen-
tario adicional que contiene el monómero o monómeros en las
mismas proporciones que al principio. Después de la adición
de una cierta cantidad predeterminada de líquido, se termina
la reacción de polimerización, habitualmente por adición a
20 la misma de un agente interruptor. La necesidad de la adición
de líquido es debida a la disminución de volumen que experimen-
ta el medio de reacción como consecuencia de la conversión
del monómero o monómeros en polímeros.

25 Los taninos utilizados en esta invención se oxidan por
exposición al oxígeno o al aire. Esta oxidación no es perju-

1 dicial si el tanino se utiliza dentro de un intervalo de tiempo muy corto después de dicha exposición. Sin embargo, la adherencia de los taninos a las superficies del reactor es adversamente afectada por la oxidación de los taninos. Fre-

5 cuentemente es conveniente incorporar antioxidantes a la solución de recubrimiento. Esta adición no afecta adversamente a las propiedades ni al comportamiento de las soluciones de recubrimiento. Se ha hallado que cuando se incorpora ascorbato sódico o ácido ascórbico a la solución de recubrimiento,

10 en proporciones que oscilan entre 0,02 % y 0,10 % en peso aproximadamente, esta adición retrasa significativamente la oxidación del tanino y también retrasa el aumento del tiempo de adsorción. Puede emplearse cualquier otro antioxidante como ditionito sódico, sal sódica de "ácido fenólico" y similares.

15

 Para clasificar los diversos recubrimientos, especialmente indicados en los ejemplos específicos que siguen a continuación, se ha previsto una escala de clasificación con respecto a la acumulación de tipo papel y arenosa. Un reactor sin recubrir, tomado como control, donde se producen las

20 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 palabras, una puntuación de 0,0 es perfecta, etc.

25 Para ilustrar mejor esta invención incluimos los siguientes

1 lleno el reactor. La reacción se interrumpe después de haber
agregado 400 g de agua. A continuación se saca el contenido
del reactor en la forma habitual. Se repite el mismo proceso
de recubrimiento y polimerización dos veces más, haciendo un
5 total de tres ciclos o cargas. A continuación se examinan las
superficies internas y se clasifican de acuerdo con el pro-
cedimiento antes mencionado para clasificar las superficies.
La puntuación es la siguiente: acumulación de tipo papel, 0,10
y acumulación arenosa 0,01. Estos valores son muy superiores
10 a los del reactor de control o sin recubrir, que presenta una
clasificación de 1,5. Además, no se produce ningún cambio de
color en el polímero ni hay presente ninguna partícula de po-
límero blanquecina.

15 Se repite el procedimiento anterior utilizando una so-
lución de recubrimiento que contiene 0,1 % en peso de ácido
tánico. La puntuación después de tres ciclos es aproximadamen-
te 0,0 tanto en el caso de la acumulación de tipo papel como
en la arenosa.

EJEMPLO 2

20 En este ejemplo se preparan varias soluciones de recu-
brimiento en la forma descrita en el Ejemplo 1, empleando di-
ferentes extractos de tanino. Las soluciones de recubrimiento
son las siguientes:

- 25 1. Tanino de castaño 1,0 %
2. Tanino de castaño 0,1 %

- 1 3. Tanino de sebe 1,0 %
- 4. Tanino de quebracho 1,0 %
- 5. Frutos de mirobálano 7,0 %

5 El reactor se recubre con cada una de las seis soluciones en la forma descrita en el Ejemplo 1. Las superficies recubiertas presentan una γ_c superior a 72 dinas/cm. Utilizando la receta del Ejemplo 1 y el procedimiento de polimerización allí descrito, se realizan tres ciclos o lotes con cada uno de los recubrimientos. Los resultados de la acumulación al cabo de 3 ciclos se encuentran en la siguiente tabla:

10

TABLA I

	<u>Recubrimiento</u>	<u>Acumulación tipo papel</u>	<u>Acumulación arenosa</u>
	1. tanino de castaño (1,0 %)	0,2	0,0
15	2. tanino de castaño (0,1 %)	0,0	0,0
	3. tanino de sebe	0,0	0,1
	4. tanino de quebracho	0,6	0,1
	5. frutos de mirobálano	0,5	0,2

20 En todos los casos, se obtienen resultados superiores a los del control.

EJEMPLO 3

25 En este ejemplo se emplea una solución de recubrimiento a base de tanato amónico y se prepara una resina PVC en dispersión utilizando la técnica de polimerización en emulsión. La solución de recubrimiento se prepara como en el

1 Ejemplo 1 y contiene los siguientes ingredientes:

	Acido tánico	0,10 %
	Acido ascórbico	0,05 %
	Ca ⁺⁺	20 ppm
5	Mg ⁺⁺	3 ppm
	H ₂ O	99,8 %

Una parte suficiente del agua desmineralizada se sustituye por agua corriente o de ciudad para dar la concentración de iones calcio y magnesio indicada. Después de disolverse los materiales (alrededor de 10 minutos), se agrega NH₄OH a la solución hasta que se alcanza un pH 7. Esta adición convierte el ácido tánico en tanato amónico. Después se recubre el reactor rociando la solución sobre las superficies internas enjuagando con agua corriente. Las superficies recubiertas presentan una γ_c superior a 72 dinas/cm en menos de 5 segundos. Después se carga en el reactor, en la forma habitual, la siguiente receta:

	Cloruro de vinilo	100 partes
	Agua (desmineralizada)	100 partes
20	Alcohol (1)	2,1 partes
	Acido láurico	2,0 partes
	NH ₄ OH	0,33 partes
	Peroxipivalato de t-butilo	0,04 partes

(1). Mezcla de alcoholes C₂ y C₁₈ de cadena lineal.

25 A continuación se calienta el contenido del reactor

1 a la temperatura de polimerización, es decir 45°C, y se man-
tiene a esa temperatura durante toda la reacción hasta que
se ha obtenido la conversión deseada (puesta en evidencia
por una caída de la presión a 50 psig, 3,5 mg/cm²). No se
5 agrega nada de agua al reactor, a diferencia del Ejemplo 1.
Después el reactor se enfría, se evacúa y se vacía. El reac-
tor se enjuaga y se vuelve a recubrir como antes. Este pro-
cedimiento se repite durante 3 ciclos o lotes. Se polimeriza
la misma receta en un reactor no recubierto que se utiliza
10 como control. Los resultados relativos a la acumulación son
los siguientes:

<u>Acumulación</u>	<u>Control</u>	<u>Primer ciclo</u>	<u>Segundo ciclo</u>	<u>Tercer ciclo</u>
Alabes y eje	1/16-1/8" (1,6-3,2 mm)	sin manchas	sin manchas	limpios
15 Paredes	1/16-1/8" (1,6-3,2 mm)	limpias	limpias en su mayor parte	limpias en su mayor parte
Cúpula	1/16-1/8" (1,6-3,2 mm)	limpia	limpia	limpia

20 Estos resultados ponen de manifiesto la mejora conse-
guida en la prevención de los depósitos en la polimerización
en emulsión así como en la polimerización en suspensión.

El recubrimiento de las superficies internas del reac-
tor de polimerización, de acuerdo con esta invención, reduce
25 sustancialmente y en muchos casos elimina prácticamente por
completo la acumulación de polímeros sobre dichas superficies

1 durante la reacción de polimerización y ésto da lugar a una
mayor producción por unidad de tiempo. En los casos donde se
produce una pequeña acumulación de polímeros sobre las super-
ficies internas, esta acumulación no es del tipo duro, tenaz
5 y difícil de eliminar y se retira 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 hacer funcionar un sistema de polimerización
cerrado lo que, en el caso de la polimerización del cloruro
10 de vinilo, tiene la ventaja de reducir drásticamente las par-
tes por millón de cloruro de vinilo en la atmósfera de la
fábrica. Esta reducción del cloruro de vinilo en la atmósfera
cumple los requisitos recientemente promulgados por la OSHA
(Occupational Safety and Health Administration) y la EPA
15 (Environmental Protection Agency) de Estados Unidos. Otras
numerosas ventajas de esta invención resultarán evidentes a
los expertos en este campo.

Aunque esta invención se ha descrito mediante sus rea-
lizaciones específicas, ciertas modificaciones y equivalentes
20 resultarán evidentes a los expertos en este campo y se pre-
tende que estén incluidos dentro de los límites de esta in-
vención que está limitada solamente por el alcance de las
cláusulas del apéndice.

Habiendo descrito la invención, se considera como una
25 novedad y, por lo tanto, se declara como de nuestra propie-

1 dad lo contenido en las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

5 1. Un procedimiento para eliminar sustancialmente la
acumulación de polímeros sobre las superficies internas de -
una vasija de reacción de polimerización, caracterizado por-
que comprende:

10 a) disolver en agua desmineralizada un tanino selec-
cionado entre el grupo formado por taninos hidrolizables, ta-
ninos condensados, tanatos amónicos y taninos complejados -
con iones metálicos, de modo que la concentración de tanino
o de tanato esté comprendida entre aproximadamente 0,03 % y
aproximadamente 5,0 % en peso de agua, a una temperatura -
comprendida entre 5 y 100^o C agitando durante la disolución,
adicionando, si se desea, cantidades controladas de agua co-
15 rriente para introducir iones calcio y magnesio y/o de clo-
ruro de aluminio para introducir iones aluminio, para obte-
ner una solución de recubrimiento cuyo pH debe estar mante-
nido entre 3,0 y 7 que, opcionalmente, puede contener un an-
tioxidante;

20 b) adsorber la solución procedente de la etapa an-
terior sobre las paredes de la vasija de reacción mediante
rociado de dicha solución sobre las superficies internas del
reactor a través de boquillas rociadoras para formar una pe-
lícula de revestimiento de alrededor de 20 Å o menos;

25 c) si se desea, enjuagar las superficies recubiertas

1 procedentes de la etapa anterior con agua corriente;

d) cargar el reactor con los reactivos deseados para llevar a cabo la reacción de polimerización".

5 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la solución de recubrimiento contiene alrededor de 0,03% a 5.0 % en peso de dicho tanino.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el tanino es ácido tánico.

10 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el tanino es tanato amónico.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el tanino es tanino de castaño.

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el tanino es tanino de quebracho.

15 7. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el tanino es tanino de sebo.

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

20 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la solución de recubrimiento contiene alrededor de 0,03 % a 5,0 % en peso de ácido tánico.

25 10. Un procedimiento según la reivindicación 9, donde la solución de recubrimiento contiene alrededor de 0,02 % a 0,1 % en peso de un antioxidante.

1 11. Un procedimiento según la reivindicación 2, don
de la solución de recubrimiento contiene alrededor de 20 ppm
a 200 ppm de uno o más iones metálicos seleccionados entre el
grupo formado por calcio, magnesio y aluminio.

5 12. Un procedimiento según la reivindicación 11, don
de la solución de recubrimiento contiene alrededor de 0,02 %
a 0,1 % en peso de un antioxidante.

10 13. 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 de aproximadamente cero.

14. Un procedimiento según la reivindicación 13, don-
de el recubrimiento está constituido por ácido tánico.

15 15. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PRO-
CEDIMIENTO PARA ELIMINAR SUSTANCIALMENTE LA ACUMULACION DE PO
LIMEROS SOBRE LAS SUPERFICIES INTERNAS DE UNA VASIJA DE REAC-
CION DE POLIMERIZACION.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre
sente memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas me
canografiadas.

Madrid, 3 de Abril de 1.978
BERNARDO UNGRIA
p.p.

25

