

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

11

21

22

NUMERO
476099
FECHA DE PRESENTACION
18 Diciembre 1978

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 57 924.4	24 Diciembre 1977	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F-C07D	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO"		
21 SOLICITANTE (S)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
D-6230 Frankfurt/Main 80 -- REPUBLICA FEDERAL ALEMANA --		
72 INVENTOR (ES)		
1) Dr. Edgar Fischer.	1) a 3) de nacionalidad alemana, han cedido sus derechos a la solicitante. Ley alemana de 25-7-57.	
2) Dr. Johannes Brandrup.		
3) Dr. Jürgen Weinlich.		
73 TITULAR (ES)		
La misma solicitante		
74 REPRESENTANTE		
D. Pablo Agudo Obregón		

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO".

Memoria descriptiva

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros de cloruro de vinilo con formación reducida de recubrimientos de polímero en las paredes del reactor así como a las correspondientes sustancias que suprimen recubrimientos propiamente dichas, además a sistemas de revestimiento, que contienen estas sustancias y finalmente también al recipiente de polimerización revestido convenientemente.

En la preparación de polímeros de cloruro de vinilo mediante polimerización en medio acuoso se forman en el transcurso de la polimerización en la pared interior de los autoclaves de polimerización así como en las piezas suplementarias internas recubrimientos de polímero. Debido a estos recubrimientos se reduce el rendimiento de polímero y se empeora la calidad del producto, ya que las incrustaciones caen en parte y llegan al producto final y allí producen motas o "ojos de pescado". Los recubrimientos impiden además la evacuación del calor de polimerización a través de las paredes del reactor, por lo cual hay que contentarse con tiempos de reacción prolongados, antieconómicos.

La eliminación de tales recubrimientos es por ello

indispensable, lo que se efectúa usualmente por procedimientos mecánicos. Para esto se emplean la mayor parte de las veces aparatos eyectores de agua a presión, los cuales sin embargo sólo eliminan las incrustaciones que están adheridas ligeramente a la pared. Por esta razón debe subirse en cada caso el reactor después de unas pocas cargas con costosas medidas de seguridad y además limpiarse a mano por medio de espátulas. Estos trabajos de limpieza requieren intensidad de trabajo y gastos, causan prolongados períodos de parada y reducen por tanto la rentabilidad del procedimiento de manera considerable.

Por ello no han faltado tentativas para reducir o incluso evitar tales recubrimientos de polímero en la preparación de polímeros de cloruro de vinilo en dispersión acuosa. Pero no se ha alcanzado todavía una solución satisfactoria del problema.

De los numerosos procedimientos conocidos algunos pretenden reducir la formación de recubrimiento por medio de medidas tecnológicas. Por ejemplo se mencionará aquí: el raspado de las paredes del reactor con un agitador estructurado convenientemente, la regulación de la temperatura de la pared a por lo menos la temperatura del medio de reacción, la refrigeración de la pared del reactor a -152°C hasta 0°C , la aportación de soluciones acuosas, por ejemplo de sales de ácido permangánico, de ácido crómico o de ácido dicrómico durante la

polimerización a la superficie límite entre líquido y fase gaseosa, la polimerización con conducción de una corriente eléctrica a través del medio de reacción líquido etc.

50 En el caso de otros procedimientos conocidos se modifican los componentes de la receta de polimerización y/o se añaden otras sustancias al baño de polimerización.

Otros procedimientos conocidos emplean para la supresión de recubrimientos reactores con paredes interiores estructuradas o revestidas especialmente, por ejemplo las que 55 tienen una profundidad de rugosidad de la pared de menos de 10 μ m juntamente con sales inorgánicas reductoras, solubles en agua y determinadas velocidades de agitación; o un revestimiento de pared insoluble a base de un material polímero 60 reticulado, que contiene grupos polares y se preparó con un aldehído como componente de reticulación; o un revestimiento de pared; que consta predominantemente de polietilenimina, que se endureció con una urea, aldehído o diisocianato, pudiendo añadirse al medio de polimerización además una sal estannosa 65 bivalente de un ácido inorgánico como inhibidor; o un revestimiento homogéneo de la pared con por lo menos un compuesto orgánico polar de nitrógeno, de azufre o de oxígeno de un agente humectante anionactivo o no ionógeno, de un colorante orgánico o de un pigmento inorgánico. Además han sido descritos 70 revestimientos de pared con aminas poliaromáticas.

Ninguno de estos conocidos procedimientos para redu

oir o impedir recubrimientos en el reactor de polimerización satisface completamente, ya que cada uno de los procedimientos conlleva uno o varios de los siguientes inconvenientes:

75

- impedimento insuficiente de recubrimiento;
- prolongación del tiempo de polimerización, reducción del rendimiento;
- impurificación del polímero por medio de sustancias enturbiantes o colorantes así como por medio de partículas del recubrimiento de la pared difícilmente desintegrables, con frecuencia sometidas a un esfuerzo térmico excesivo;
- utilización de sustancias fisiológicamente peligrosas;
- modificación indeseada de las propiedades de elaboración del polímero (por ejemplo engrosamiento del grano, reducción de la capacidad de carga térmica);
- mala eficacia en la copolimerización y con determinados iniciadores;
- necesidad de costosas configuraciones superficiales o de tratamientos previos superficiales, tales como pulido;
- insuficiente transmisibilidad y limitadas posibilidades de variación en lo que se refiere a preparación de recetas y funcionamiento. Los procedimientos son influidos más o menos intensamente por las condiciones de circulación, son especialmente críticos lugares con elevada turbulencia; en este caso deben elaborarse nuevamente varias veces en cada caso

80

85

90

95

modificando la escala las condiciones óptimas halladas una vez;

- las partes del reactor no bañadas por el baño requieren muchas veces medidas de protección especiales, por ejemplo enjuagado de domos y tubuladuras.
- problemas de aguas residuales, condicionados por los aditivos del baño.

Conforme a un procedimiento de solución que no pertenece al estado publicado previamente de la técnica ha sido propuesto además utilizar determinados derivados de benzotiazol-2-on-hidrazona como sustancias supresoras de recubrimientos en la polimerización de cloruro de vinilo.

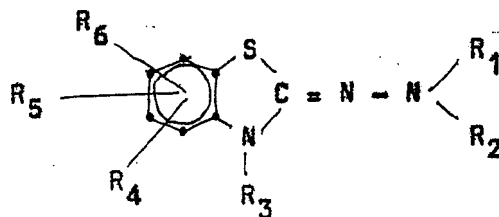
Misión de la presente invención fue preparar un procedimiento para la obtención de polímeros de cloruro de vinilo, que no posea los inconvenientes anteriores o que en la consideración combinada de los puntos anteriores presenta ventajas frente a los procedimientos conocidos y en el que se utilizan especialmente sustancias que impiden el recubrimiento, que según el estado actual de los conocimientos son fisiológicamente inocuos o que sólo llegan al baño de polimerización y al polímero en concentraciones fisiológicamente inocuas, en el que el efecto que impide recubrimientos se mantiene largo tiempo y que es suficientemente eficaz también en la copolimerización de cloruro de vinilo.

Esta misión se resuelve conforme a la invención

125 realizándose la polimerización en un reactor cuyas partes interiores y cuyos suplementos internos están provistos par cial o totalmente con un revestimiento que consta de determi nados derivados de benztiazol-2-on-hidrazona.

130 La presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la preparación de homopolímeros, copo límeros o polímeros por injertos de cloruro de vinilo, que contienen por lo menos 50 % en peso de unidades de cloruro de vinilo polimerizadas por medio de polimerización del monó mero o de la mezcla de monómeros en dispersión acuosa con ca talizadores formadores de radicales, eventualmente con esta bilizadores de suspensión, emulgentes y otras sustancias auxi liaras de polimerización, que se caracteriza por el hecho de que la polimerización se realiza en un reactor, cuyas paredes interiores y restantes partes, en las que pueden formarse se dimentos de polímero, están provistos total o parcialmente con un revestimiento que contiene compuestos de la fórmula gene ral

140



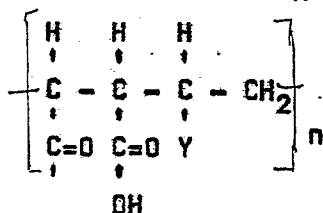
en la que significa

145 R_1 = hidrógeno, debiendo ser por lo menos uno de los radica les R_4 hasta R_6 igual a carboxilo o sulfonilo ($-SO_3H$) y

ninguno de los radicales restantes representa hidrógeno o ninguno de los radicales R_4 hasta R_6 representa hidrógeno;

150

formilo, $-(CH_2)_x-COOH$ ($x = 1, 2$) o



$n = 5 - 1000$, preferentemente 20 -

500 y especialmente 50 - 150

Y = fenilo

- O - alcoholo- (C_1-C_{10}) , preferentemente C_1-C_6

- O - $\overset{\overset{O}{||}}{C}$ - alcoholo (C_1-C_{10}) , preferentemente C_1-C_6

- $CH_2 - O - \overset{\overset{O}{||}}{C} - CH_3$

- $\overset{\overset{O}{||}}{C} - O -$ alcoholo (C_1-C_{10}) , preferentemente C_1-C_6

155

160

$R_2 =$ hidrógeno;

$R_3 =$ hidrógeno o un radical hidrocarburo orgánico con 1 hasta 12 átomos de carbono;

165

$R_4 = R_3$ o un radical hidrocarburo o-orgánico con 1 hasta 12 átomos de carbono, hidroxilo, halógeno, amino, (di)alcoholo, amino con 1 hasta 12 átomos de carbono, carboxilo, sulfonilo;

$R_5, R_6 = R_4$ o

170

R_4 y R_5 significan un anillo aromático.

Además la invención se refiere a un recipiente de

polimerización, cuyas paredes interiores y restantes partes, en las que pueden formarse sedimentos de polímero, están revestidas total o parcialmente con el sistema de revestimiento precedentes.

125

Otro objeto de la presente invención son finalmente los compuestos de la fórmula general anterior propiamente dichos, así como sustancias que impiden el recubrimiento, que contienen compuestos anteriores.

180

En la fórmula general anterior significan preferentemente:

R_1 = hidrógeno, debiendo ser por lo menos uno, preferentemente dos de los radicales R_4 hasta R_6 iguales a carboxilo o SO_3H y ninguno de los radicales restantes representa hidrógeno o ninguno de los radicales R_4 hasta R_6 representa hidrógeno;

185

R_3 = hidrógeno; un radical hidrocarburo de carácter alifático (alcohilo, cicloalcohilo, aralcohilo) con 1 hasta 12 átomos de carbono, especialmente un radical alcohilo lineal o ramificado con 1 hasta 6 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, i-butilo, n-hexilo;

190

R_4 = R_3 ; o alcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono, tal como metoxi, etoxi, propoxi; hidroxilo; flúor, cloro; dialcoholamino; carboxilo o sulfonilo;

195

$R_5, R_6 = R_4$ o

R_4 y R_5 significan un anillo aromático con 6 hasta 10 átomos

de carbono, especialmente un anillo de benceno, que puede estar sustituido eventualmente con uno o varios grupos funcionales, tal como están mencionados en R_3/R_4 .

200 Los radicales R_4 hasta R_6 pueden estar en cualquier posición del anillo de benceno, tal como se ha llegado a expresar en la fórmula general. Por ejemplo de combinaciones de R_4 , R_5 y R_6 conforme a la invención son (habiendo de significar a continuación alcohol y alcoxi tales radicales con 1 hasta

205 6 átomos de carbono):

En el caso de R_4 (o R_5 o R_6) = hidrógeno:

4,5-dialcoholo, 4,6-dialcoholo, 5,6-dialcoholo, 6,7-dialcoholo, 5,7-dialcoholo, 4(5)-alcohol-5(4)-alcoxi, 4(6)-alcohol-6(4)-alcoxi, 5(6)-alcohol-6(5)-alcoxi, 6(7)-alcohol-7(6)-alcoxi,

210 4(5)-alcohol-5(4)-cloro, 4(6)-alcohol-6(4)-cloro, 5(6)-alcohol-6(5)-cloro, 6(7)-alcohol-7(6)-cloro, 4(6)-alcohol-6(4)-hidroxi(Amino), 4(5)-hidroxi-(amino)-5(4)-alcoholo, 4(6)-alcohol-6(4)-(di)alcohol-amino, 4(6)-hidroxi-6(4)-amino, 4(6)-hidroxi-6(4)-(di)alcohol-amino, 4(5)-alcohol-5(4)-carboxi(sulfonilo),

215 5(6)-alcohol-6(5)-carboxi(sulfonilo), 6(7)-alcohol-7(6)-carboxi(sulfonilo), 4(6)-hidroxi-6(4)-carboxi(sulfonilo), 6(7)-hidroxi-7(6)-carboxi(sulfonilo).

En el caso de R_4 (o R_5 o R_6) \neq hidrógeno:

5,6,7-trialcoholo; 4,5,6-trialcoholo; 5-alcoxi-6,7-dialcoholo;

220 5,6-dialcohol-7-carboxi; 6,7-dialcohol-5-sulfonilo; 4,6-dialcohol-5-dietilamino; 5,7-dialcohol-6-hidroxi; 6,7-dialcohol-5-

cloro; 6-alcohol-5-cloro-7-carboxi.

225 Son preferidos compuestos conforme a la invención de la fórmula general anterior, en la que R_3 y uno de los radicales R_4 hasta R_6 significan hidrógeno y especialmente aquellos en los que 2 de estos radicales R_4 hasta R_6 representan hidrógenos.

Algunos representantes típicos de compuestos de la fórmula general anterior son por ejemplo:

230 Benzotiazol-2-on(-formilhidrazona); ácido (5-O-n-butylbenzotiazol-2-on-hidrazona)acético, ácido (benzotiazol-2-on-hidrazona) propiónico; 7-carboxi-benzotiazol-2-on-hidrazona; ácido benzotiazol-2-on-hidrazon-5-sulfónico; 5-dimetilamino-benzotiazol-2-on(-formil-hidrazona); Naft-tiazol-2-on(-formil-hidrazona);

235 do (5-t-butylbenzotiazol-2-on-hidrazona)acético; 5-hidroxi-benzotiazol-2-on(-formil-hidrazona); 5-metoxibenzotiazol-2-on(-formil-hidrazona); ácido (6-clorobenzotiazol-2-on-hidrazona)-acético; 4,5-dimetil-benzotiazol-2-on(-formil-hidrazona), 5,6-dimetil-benzotiazol-2-on(-formil-hidrazona); ácido(5-etoxi-benzotiazol-2-on-hidrazona)acético;

240 5-metil-7-carboxi-benzotiazol-2-on-hidrazona; ácido 6,7-dimetilbenzotiazol-2-on-hidrazon-5-sulfónico, 5-cloro-7-carboxibenzotiazol-2-on-hidrazona, 5-etoxi-6-metilbenzotiazol-2-on(-formil-hidrazona);

245 Producto de reacción a partir de benzotiazol-2-on-hidrazona con 1 : 1 copolímero a base de anhídrido de ácido maleico estireno

1 : 1 copolímero a base de anhídrido de ácido maleico acetato de alilo.

250 1 : 1 copolímero a base de anhídrido de ácido maleico acetato de vinilo.

1 : 1 copolímero a base de anhídrido de ácido maleico vinilmetiléter.

Además se mencionarán todavía aquí:

255 1-metilbenztiazol-2-on-(β -formil-hidrazona), 1-butil-benztia
zol-2-on-(β -formil-hidrazona), 1-etil-5-metoxi-benzbtiazol-2-
on(β -formil-hidrazona), naft-tiazol-2-on-(β -formil-hidrazona),
1-etil-5-cloro-benzbtiazol-2-on-(β -formil-hidrazona), 1,6-dime
tilbenztiazol-2-on(β -formil-hidrazona), 1-propil-7-cloro-benz
260 tiazol-2-on-(β -formil-hidrazona), 1-metil-6-hidroxi-benzbtiazol-
2-on-(β -formil-hidrazona), 1-metil-7-carboxi-benzbtiazol-2-on-
(β -formil-hidrazona), 1-metil-4-metil-6-hidroxi-benzbtiazol-2-
on-(β -formil-hidrazona), 4-metil-benzbtiazol-2-on-(β -formil-hi
265 drazona), 5-metil-benzbtiazol-2-on-(β -formil-hidrazona), 5-me
til-benzbtiazol-2-on-(β -formil-hidrazona), 6-metil-benzbtiazol-
2-on-(β -formil-hidrazona), 7-metil-benzbtiazol-2-on(β -formil-
hidrazona), 5-n-hexilbenztiazol-2-on-(β -formil-hidrazona), áci
do (5,6-dimetilbenztiazol-2-on-hidrazona)acético, 6-7-dimetil
benztiazol-2-on-(β -formil-hidrazona), ácido (5-metoxi-benztia
270 zol-2-on-hidrazona)acético, 5-cloro-benzbtiazol-2-on-(β -formil-
hidrazona), 7-cloro-benzbtiazol-2-on-(β -formil-hidrazona), 7-hi
droxi-benzbtiazol-2-on-(β -formil-hidrazona), 6-dimetilamino-

benztiazol-2-on-(β -formil-hidrazona), 5-carboxi-benztiazol-
2-on(β -formil-hidrazona), ácido (7-carboxi-benztiazol-2-on-
hidrazono)acético, ácido (5-sulfonilbenztiazol-2-on-hidrazo
275 no)acético, ácido β (7-sulfonil-benztiazol-2-on-hidrazono)pro
piónico, ácido β (5-metil-6-hidroxi-benztiazol-2-on-hidrazono)
propiónico, ácido (5-metil-6-dimetilamino-benztiazol-2-on-
hidrazono)acético, ácido (5-metil-7-carboxi-benztiazol-2-on-
hidrazono)acético, ácido (4-metil-7-carboxi-benztiazol-2-on-
380 hidrazono)acético, ácido (4-metil-7-sulfonil-benztiazol-2-on-
hidrazono)acético, ácido (5-cloro-7-carboxi-benztiazol-2-on-
hidrazono)acético, ácido (4-hidroxi-7-carboxi-benztiazol-2-
on-hidrazono)propiónico, ácido β (5-carboxi-6-hidroxi-benztia
zol-2-on-hidrazono)-propiónico.

285 Evidentemente está en el marco de la invención uti
lizar las sustancias definidas anteriormente también en mez
cla entre sí.

Además es posible combinar las sustancias confor
me a la invención con conocidos materiales que suprimen los
290 recubrimientos, por ejemplo con compuestos con anillos de azi
na o de tiazina, tales como azul de metileno, colorantes orgá
nicos tales como negro de nigrosina o negro de anilina, pig
mentos inorgánicos tales como están descritos en la DT-OS 2.
044.259 o con iminas polímeras conforme a la DT-OS 2.357.867
295 o con aminas poliaromáticas tales como se ponen de manifiesto
en la DT-OS 2.541.010.

Además pueden utilizarse las sustancias conforme a la invención en combinación con halogenuros, hidróxidos, óxidos y carboxilatos de algún elemento metálico conforme a la DT-OS 2.557.788, especialmente sales estannosas, pudiéndose formar in situ eventualmente complejos entre la sustancia conforme a la invención y el aditivo. En algunas circunstancias pueden utilizarse tales complejos metálicos con la sustancia conforme a la invención también inmediatamente desde un principio, por ejemplo con iones de cobre, de plata, de zinc, de estaño, de molibdeno, de hierro, de cobalto, de níquel, tal como está descrito en la DT-OS 2,548.424.

Finalmente entran en consideración como aditivos entre otros también agentes antiespumantes, agentes antioxidantes, agentes humectantes y similares.

Las sustancias aditivas descritas anteriormente llegan a utilizarse sobre todo si como material de soporte se emplea una sustancia o mezcla de sustancias reticulantes, ya que en ese caso tiene lugar una fijación especialmente efectiva sobre las superficies de revestimiento y con sustancias aditivas que eventualmente no carecen de problemas desde el punto de vista fisiológico es pequeño el peligro de que éstas lleguen en concentraciones peligrosas al baño de polimerización o al polímero.

Por el concepto "revestimiento" han de entenderse generalmente aquellos revestimientos o recubrimientos super

ficiales que se producen por poner en contacto una solución o dispersión de las sustancias conforme a la invención con las correspondientes partes interiores del reactor, por ejemplo mediante rociado, enjuagado y similares pero también aquellos revestimientos que pueden obtenerse empleando conjuntamente una sustancia soporte filmógena, preferentemente reticulante.

La cantidad de sustancia aplicada conforme a la fórmula general anterior asciende convenientemente a más de 0,001 g/m² y preferentemente a más que 0,01 g/m². El límite superior está limitado en primer lugar por consideraciones económicas y está por lo regular en aproximadamente 0,1 g/m².

Ya que los compuestos conforme a la invención se oxidan por medio de oxígeno del aire o por ejemplo por medio de iniciadores peroxídicos, en los revestimientos obtenidos están presentes juntos al compuesto propiamente dicho conforme a la fórmula anterior también sus productos de oxidación. Hay que suponer que los complejos de transición de carga que se forman en este caso en las superficies revestidas (complejos de transferencia y carga) son soportes de efecto esenciales.

La fijación de los compuestos conforme a la fórmula general anterior sobre las partes del reactor que han de revestirse puede efectuarse, tal como se ha mencionado anteriormente, de manera que se emplee una sustancia soporte adicional

filmógena, preferentemente reticulante, pudiendo actuar en el último caso la sustancia activa conforme a la invención parcialmente o eventualmente hasta de forma completa como com-
350 ponente de reticulación. El enlace químico que tiene lugar de-
bido a esto produce una fijación especialmente intensa de la sustancia activa en el revestimiento, de tal manera que no hay por qué temer una erosión de la misma por lavaje. Si se utilizan sustancias de soporte no reticulantes puede hacerse
355 frente hasta cierto punto a la erosión por lavaje añadiéndose además una pequeña cantidad de la sustancia activa, por ejemplo 1 hasta 100 partes por millón (referidas al peso del monómero o de la mezcla de monómeros), al baño de polimeriza-
ción.

360 Como materiales de soporte filmógenos son adecuados en principio todos los sistemas de barnices, si en este caso después del endurecimiento se forma un revestimiento que es suficiente estable frente al baño de polimerización y al mo-
nómero o a los monómeros, es decir, que incluso después de va-
365 rias cargas de polimerización no presenta ninguna solución o hinchamiento.

Como ejemplo de tales materiales de soporte filmógenos se mencionarán: barnices corrientes, derivados celulósicos, poliacetato de vinilo, poliestireno, policloruro de vinilo. Co-
370 mo disolventes o agentes dispersantes entran en consideración los disolventes usuales, por ejemplo alcoholes inferiores, ta

les como metanol, etanol, m(i)propanol, n(i)butanol, eteral
coholes tales como monometilglicoléter, cetonas tales como
acetona, ciclohexanona, ésteres tales como acetato de etilo,
375 acetato de butilo, hidrocarburos clorados, tales como cloru
ros de metileno, tetracloruro de carbono, tricloroetano, tri
cloroetileno, compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno,
xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida, acetonitrilo pero
también agua. Pueden llegar a utilizarse también correspondien
380 tes mezclas.

Tal como se ha mencionado, se utilizan conforme a
la invención preferentemente como materiales de soporte los
llamados sistemas de reactivos, es decir materiales reticulan
tes, tales como goma laca, resinas alquídicas, y especialmen
385 te sistemas de 2 g de varios componentes a base de isocianato
o de fenol-aldehído y especialmente a base de epóxido o de anhí
drido.

Sistemas de reactivos a base de epóxido son por ejem
plo aquéllos que se derivan de los glicidiléteres varias veces
390 aromáticos o alifáticos, tales como bisfenol A, diglicidiléte
res o butandioldiglicidiléteres, copolímeros de éster acrilgli
cidílico o de éster metacrilglicidílico o de éster glicidílico
de ácido maleico o epóxidos meramente alifáticos tales como
vinilciclohexandiepóxido. Es posible también utilizar combina
395 ciones a base de epóxidos con isocianato o con sistemas de fe
nol-formaldehído.

Los polímeros o copolímeros que contienen grupos epóxido poseen convenientemente un grado de polimerización comprendido entre 10 y 500, preferentemente entre 20 y 250. Comonomeros adecuados son acetato de vinilo, vinilalcohol y acetato de alilo. También son adecuados estireno y éster de ácido (met)-acrílico así como éster de ácido maleico. Por cada molécula del polímero o del copolímero están presentes convenientemente 2 grupos epóxido, preferentemente 10 hasta 25 % en moles de grupos del polímero o del copolímero deberían llevar grupos epóxido.

Ejemplos de materiales reticulantes a base de anhídrido son 1 : 1-copolímeros de anhídrido de ácido maleico especialmente con vinilalcohol, acetato de vinilo o acetato de alilo. El grado de polimerización de estos productos debería estar generalmente comprendido entre 50 y 1000.

Componentes resinosos a base de isocianato se derivan por ejemplo de diisocianato de hexametileno o de diisocianato de toluileno. Tales compuestos son conocidos a partir de la química de poliuretano.

Como disolventes para los componentes resinosos a base de epóxidos entran en consideración en principio los mismos que se han mencionado anteriormente en el caso de materiales de soporte no reticulantes, especialmente monoéster de glicol, tal como mono-metilglicoléter o mono-etilglicoléter.

Para los componentes resinosos a base de anhídrido

son especialmente adecuados disolventes apróticos, tales como acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, dioxano, tetrahidrofurano, dioxolano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, glicoldimetiléter, diglicoldimetiléter o mezclas de estos disolventes.

El endurecimiento de estos sistemas de reactivos puede efectuarse mediante adición de llamados endurecedores, sin embargo en algunos sistemas es posible que la sustancia activa conforme a la invención adopte parcial o totalmente esta función. Además en algunos casos el endurecimiento sólo puede efectuarse térmicamente.

Debido a las condiciones de elaboración especialmente favorables con elevada reactividad son especialmente adecuados como endurecedores los sistemas básicos del tipo de amina, por ejemplo etilendiaminas, dietilentriaminas, trietilentetraminas o xililendiaminas.

Se comportan de manera muy especialmente favorable productos de reacción de estas aminas con fenol y formaldehído. Además pueden utilizarse también los correspondientes aductos de amina-epóxido-resina o aductos a base de alcoholes polivalentes y poliisocianatos.

Como se ha mencionado ya, en principio la sustancia activa conforme a la invención puede actuar también como componente de endurecimiento debido a las agrupaciones de aminas contenidas en ella.

En el caso de sistemas de epóxidos esto solamente es parcialmente posible por lo general debido a la gran reactividad de los mismos, es decir se requiere la presencia adicional de un endurecedor, ya que de lo contrario la sustancia activa, debido a un amplio bloqueo de sus grupos activos esenciales, se ve perjudicada en su función de evitar el recubrimiento o ésta se suprime en algunas circunstancias hasta prácticamente de forma total. Naturalmente este peligro es tanto mayor, cuanto menor es la cantidad de sustancia activa utilizada en el sistema de reacción y cuanto menos átomos de hidrógeno están presentes en los átomos de nitrógeno que entran en consideración en la fórmula general anterior. La cantidad óptima de endurecedor, que entre otras cosas depende de la reactividad del endurecedor en comparación con la de la sustancia activa, puede determinarse fácilmente mediante algunos ensayos manuales; en general por cada grupo de epóxido deberían estar presentes 0,8 hasta 1,2 preferentemente 0,9 hasta 1,0 de hidrógenos amínicos, pudiendo ser proporcionados por lo regular de ellos por la sustancia activa 1 hasta 100%, preferentemente 1 hasta 10 %. Generalmente la reactividad del endurecedor debería estar notablemente por encima de aquella de la sustancia activa, para que la sustancia activa se incorpore ciertamente en el soporte, pero no se bloquee.

Frente a esto en los sistemas de anhídridos eventualmente la sustancia activa sola puede servir como endurecedor

dor, ya que estos sistemas de anhídridos son menos reactivos y aquí no se puede llegar a un bloqueo total de todos los grupos activos. Pero especialmente en el caso de pequeñas cantidades de sustancia activa se recomienda también aquí el empleo adicional de un endurecedor, ya que de lo contrario tienen lugar en algunas circunstancias un endurecimiento tan solo incompleto, y además el efecto supresor de recubrimiento no es satisfactorio eventualmente.

480 La proporción cuantitativa de material activo con respecto al material de soporte puede fluctuar dentro de amplios límites y asciende generalmente a 1 hasta 50 % en peso, preferentemente a 10 hasta 25 % en peso.

485 La aplicación del revestimiento se efectúa de la manera usual, por ejemplo rociando o extendiendo la solución correspondiente o dispersión, cuya viscosidad está ajustada de tal manera que está garantizada una aplicación homogénea. Por lo general éste es el caso con contenidos de sustancia sólida de aproximadamente 5 hasta 40 % en peso, preferentemente de 490 10 hasta 25 % en peso. Las superficies que han de revestirse deberían estar exentas de grasas, limpias y especialmente exentas de sedimentos de polímero así como secas, para recibir un revestimiento duradero.

495 La aplicación propiamente dicha puede efectuarse según un procedimiento de dos etapas o de una etapa.

Si se trata del procedimiento de dos etapas, se

aplica convenientemente primero el soporte, por ejemplo el anhídrido, en solución. En la segunda etapa se efectúa a continuación el tratamiento con una solución de sustancia activa, eventualmente con adición de endurecedor. Para la sustan-
500 cia activa y para el eventual endurecedor son adecuados en principio los mismos disolventes que han sido descritos anteriormente en relación con los sistemas de reactivos y con los materiales de soporte no endurecedores, con excepción de los
505 compuestos de carbonilo, ya que por medio de ellos se reduce, al reposar, la capacidad funcional de la sustancia activa. En cambio alcoholes inferiores o eteralcoholes son perfectamente bien adecuados, por ejemplo metanol, etanol, propanoles, butanoles, monometilglicoléter, monometilglicoléter, fenoxietanol.

510 Las soluciones de las sustancias activas, prácticamente incoloras, preparadas recientemente, con reposo prolongado tienden a decolorarse de oscuro; este fenómeno no perjudica sin embargo de ninguna manera su eficacia.

515 Menos costoso que este procedimiento de dos etapas es el procedimiento de una etapa preferido conforme a la invención, que ofrece ventajas especiales en el caso de soportes de apóxido, ya que aquí no se requieren los disolventes apróticos necesitados con los anhídridos y pueden emplearse disolventes fisiológicamente menos peligrosos, tales como por ejemplo los
520 alcoholes o eteralcoholes descritos precedentemente. Soluciones sobre esta base pueden aplicarse de manera especialmente

fácil por medio de la extensión o rociado. Se distinguen por una fluidez excelente y gran rendimiento. A pesar de un tiempo de aplicación perfectamente suficiente, tiene lugar muy rápidamente la formación de película y endurecimiento.

Después de haberse efectuado la aplicación al revestimiento se seca y a continuación se endurece. Según sea el estado de las superficies que han de revestirse, puede ser conveniente aplicar capas adicionales después del secado o también después del endurecimiento, para asegurar que todas las superficies se cubren completamente.

El secado o endurecimiento se efectúa por lo regular entre temperatura ambiente y 150°C, según sea el tipo de material de soporte y el tiempo de duración del secado o del endurecimiento, acelerando naturalmente las temperaturas más elevadas el secado o el endurecimiento. En el caso de sistemas de epóxidos las temperaturas oscilan preferentemente entre 40 y 100°C, y en el caso de los sistemas de anhídridos entre 60 y 150°C, especialmente entre 70 y 110°C. La aportación de calor puede efectuarse en este caso por ejemplo mediante insuflación de aire convenientemente calentado o de otros gases, utilizando dispositivos calentadores correspondientes, que se instalan en el interior del reactor o mediante calentamiento de la pared del reactor por medio de sistemas de refrigeración ó de calefacción presentes en él.

La cantidad aplicada de mezcla de revestimiento (sug

tancia activa y material de soporte o sistema de reactivos) no es crítica en sí. Por razones económicas y por razones de transmisión térmica no impedida debe aplicarse sin embargo un revestimiento lo más delgado posible, debiéndose asegurar sin embargo por otra parte una cubrición completa. Naturalmente el estado de las superficies de revestimiento, especialmente de las paredes del reactor influye sobre la cantidad requerida de agente de revestimiento por metro cuadrado, que en el caso de una superficie rugosa puede ascender en algunas circunstancias a varias veces más que en el caso de una superficie absolutamente lisa. Por lo general según sea el estado de las superficies que se han de revestir bastarán espesores de capa de 1 hasta 100 μ , preferentemente de 10 hasta 50 μ .

Sin embargo se utilizan preferentemente los compuestos conformes a la invención sin soporte adicional, ya que poseen una aptitud para extenderse suficientemente elevada sobre las correspondientes partes del reactor, es decir las superficies que han de revestirse se tratan sencillamente con una solución o dispersión de estos compuestos. Eventualmente este tratamiento puede repetirse varias veces después del correspondiente secado intermedio y eventual calentamiento. Por lo regular basta sin embargo un tratamiento único. Este tratamiento se efectúa según los procedimientos usuales generalmente a temperatura normal, por ejemplo mediante lavado, enjuagado, extendiendo y similares a saber por lo regular antes de cada una de las cargas

de polimerización. Se ha manifestado como conveniente en este caso lavar posteriormente las superficies tratadas antes de la polimerización con aproximadamente la misma cantidad de agua o baño de polimerización y eliminar las soluciones escurridas.

Como disolventes para los compuestos conforme a la invención para la preparación de las correspondientes soluciones de tratamiento entran en consideración junto a agua aquellos disolventes que son por lo menos parcialmente solubles en agua (o miscibles con ésta), por ejemplo alcoholes inferiores, tales como metanol, etanol, n(i)-propanol, n(i)-butanol; éteralcoholes, tales como monometilglicoléter, diglicol; cetonas tales como acetona; ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo; dimetilformamida, dimetilacetamida, acetonitrilo así como mezclas correspondientes entre sí así como con agua.

Preferentemente se utilizan mezclas de agua y de alcoholes inferiores con 1 hasta 3 átomos de carbono y especialmente mezclas de agua/metanol, pudiendo ser el contenido de agua de estas mezclas mayor que 50 % en peso, referido a la mezcla total, según sea la solubilidad (que depende naturalmente del tipo de los sustituyentes) y la concentración deseada. Sustancias, que llevan grupos ácidos o básicos, pueden transformarse también mediante formación de sal con valor pH correspondiente en solución acuosa o acuoso/alcohólica. Son especialmente adecuados aquellos compuestos que con un valor de pH de más que 7, preferentemente entre 8 y 10,5 resultan solubles. En

el margen ácido la eficacia de las sustancias está la mayor parte de las veces notablemente reducida.

600 El contenido de las soluciones de uso en cuanto a
sustancia conforme a la invención puede oscilar dentro de am
plios límites aproximadamente entre 0,25 milimoles y 100 mili
moles por cada litro. En el caso de radicales oligómeros o po
límeros R_1 este dato se refiere a en cada caso un grupo hete
rocíclico conforme a la fórmula general anterior. Sin embargo
605 las soluciones altamente diluidas son muy sensibles frente a
la oxidación por el oxígeno del aire y requieren un trabajo
ampliamente anaerobio. Se prefieren soluciones con 5 hasta 50
milimoles de sustancia/litro; éstos pueden manejarse y utili
zarse en condiciones normales, es decir al aire.

610 Las soluciones de tratamiento empleadas para este
procedimiento poseen especialmente en el margen alcalino una
capacidad reductora marcada; en estas condiciones son más o
menos autooxidables con decoloración simultánea. Mientras que
soluciones parcialmente oxidadas no manifiestan ningún menosc
615 bo de su efecto, más bien los complejos de carga-transferencia
contenidos probablemente en ellas pueden provocar un aumento
de efecto, las soluciones totalmente oxidadas carecen totalmen
te de efecto. Por ello es favorable preparar las soluciones o
bien recientemente, o efectuar la preparación y almacenamiento
620 ventajosamente con protección de nitrógeno. Asimismo mediante
adición de sustancias reductoras puede hacerse retroceder la

influencia del oxígeno del aire, aumentarse la estabilidad de la solución e incrementarse en parte su efecto. Ejemplos de tales sustancias reductoras son: hidrazina o sus derivados, tales como fenilhidrazina; zinc en polvo; hidruros metálicos complejos, por ejemplo beranato de sodio; hidratos de carbono reductores, tales como glucosa; reductoras, tales como ácido ascórbico; compuestos estannosos, tales como cloruro de estaño.

625

630

Para mejorar las propiedades de humectación de las soluciones de uso, pueden añadirse a ellas ventajosamente los mismos agentes dispersantes o humectantes que se añaden también al baño para la polimerización en suspensión; ejemplos de estos están descritos en la solicitud de patente principal.

635

640

Cada uno de los recipientes de polimerización para la polimerización de compuestos etilénicamente insaturados puede proveerse con el revestimiento conforme a la invención, si se emplean conjuntamente sustancias de soporte (barnices) para la fijación. De este modo las superficies que han de revestirse constan de los materiales más diversos, por ejemplo de vidrio, esmaltes o barniz de fusión o metal, preferentemente acero. Los problemas mayores en lo que se refiere a incrustaciones de polímero aparecen generalmente en reactores con superficies interiores metálicas (de acero), de tal manera que éstos entran en consideración preferentemente para el revestimiento conforme a la invención. Esto vale especialmente

645

te, si no se emplea ninguna sustancia de soporte (barnizas).

650 Junto a las paredes interiores del reactor de poli-
merización pueden formarse también sedimentos de polímero en
las llamadas piezas suplementarias, tales como dispositivos
de agitación, perturbadores de corriente (chapas de rebote),
tubuladoras de carga, válvulas, bombas, conducciones instrum-
mentos de medida y refrigeradores interiores (intercambiadores
655 térmicos), que por esta razón han de revestirse o tratarse
se igualmente de forma completa o parcial. Lo mismo vale tam-
bién en lo que se refiere a refrigeradores exteriores, si éstos
están colocados más o menos directamente sobre el recipiente
de polimerización.

660 Con el procedimiento conforme a la invención para
la preparación de polímeros de cloruro de vinilo la polimeriza-
ción propiamente dicha se realiza según métodos usuales, pudiendo
prepararse homopolímeros de cloruro de vinilo, copolímeros
por injertos o copolímeros de cloruro de vinilo, según el modo
de procedimiento continuo o intermitente, empleando o sin em-
665 plear un polímero previo por siembra etc. Puede polimerizarse
en este caso en dispersión acuosa, es decir en emulsión o suspen-
sión en presencia de los usuales iniciadores, emulgentes o esta-
bilizadores de suspensión y eventualmente en otras sustancias
auxiliares de polimerización.

670 Como iniciadores, que se utilizan convenientemente
en cantidades de 0,01 hasta 3 % en peso, preferentemente entre

0,1 hasta 0,3 % en peso, referido a monómeros, se mencionarán por ejemplo:

675 Diarilperóxidos, diacilperóxidos, tales como diacetilperóxido, acetilbenzoilperóxido, dilauroilperóxido, dibenzoilperóxido, bis-2,4-diclorobenzoilperóxido, bis-2-metilbenzoilperóxido; dialcoholperóxidos tales como di-ter-butilperóxido, perésteres tales como percarbonato de ter-butilo; peracetato de ter-butilo, peroctoato de ter-butilo, perpivalato de ter-butilo;

680 dicarbonatos de dialcoholperóxido tales como dicarbonatos de diisopropilperóxido, de dietilhexilperóxido, de dicitclohexilperóxido, de dietilciclohexilperóxido; anhídridos mixtos de perácidos sulfónicos orgánicos y de ácidos orgánicos, tales como acetilciclohexilsulfonilperóxido; compuestos azoicos conocidos como catalizadores de polimerización, tales como nitrilo

685 de ácido azoisobutírico, además persulfatos, tales como persulfato de potasio, de sodio o de amonio, peróxido de hidrógeno, ter-butilhidroperóxido u otros peróxidos solubles en agua, así como también mezclas correspondientes. En el caso de catalizadores

690 resperoxídicos éstos pueden utilizarse también en presencia de 0,01 hasta 1 % en peso, referido a monómeros, de una o de varias sustancias reductoras, que son adecuadas para constituir un sistema de catalizadores Redox, tales como por ejemplo sulfitos, bisulfitos, ditionitas, tiosulfatos, sulfoxilatos de aldehído,

695 por ejemplo sulfoxilato de formaldehído. Eventualmente la polimerización puede realizarse en presencia de sales metálicas so

lubres, por ejemplo de cobre, de plata, de hierro o de cromo, ascendiendo la cantidad convenientemente a 0,05 hasta 10 partes por millón (a base de metal, referidas a monómero).

700

Además la polimerización, si se realiza según el procedimiento de suspensión, puede tener lugar en presencia de 0,01 hasta 1 % en peso, preferentemente de 0,05 hasta 0,3 % en peso, referido a monómeros, de uno o de varios coloides protectores, tales como por ejemplo polialcohol vinílico, que contiene eventualmente todavía hasta 40 % en moles de grupos acetilo, derivados celulósicos, tales como metilcelulosa soluble en agua, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, así como gelatinas, cola, dextrano, además copolímeros de ácido maleico o sus semiésteres y estirenos.

705

710

Además la polimerización puede realizarse en presencia de 0,01 hasta 5 % en peso, referido a monómeros, de uno o de varios emulgentes, pudiendo utilizarse los emulgentes también en mezcla con los coloides protectores mencionados anteriormente. Como emulgentes pueden emplearse aniónicos, anfóteros, catiónicos así como no ionógenos. Como emulgentes aniónicos son adecuados por ejemplo: sales de metales alcalinos, de metales alcalinoterreos, sales amónicas de ácidos grasos, tales como ácido laurico, palmítico o estearico; de ésteres ácidos de ácidos sulfúrico de alcohol graso; de ácidos parafinsulfónicos; de ácidos alcohilarilsulfónicos, tales como ácido dodecibenceno- o dibutilnaftalensulfónico, de ésteres dialcólili

715

720

cos de ácido sulfosuccínico, así como las sales de metales alcalinos y sales amónicas de ácidos grasos que contienen grupos epoxi, tales como ácido epoxiesteárico; de productos de reacción de perácidos, por ejemplo ácido peracético con ácidos grasos insaturados, tales como ácido oleico o ácido linólico o ácidos oxigrasos insaturados, tales como ácido ricinólico. Como emulgentes anfóteros o catiónactivos son adecuados por ejemplo: alcoholbetainas, tales como dodecyl betainas, así como sales alcoholpiridínicas, tales como clorhidrato de laurilpiridínio; además sales alcoholamónicas, tales como cloruro de oxatildodecilamonio. Como emulgentes no iónicos entran en consideración por ejemplo: ésteres de ácido parcialmente graso de alcoholes polivalentes, tales como monoestearato de glicerina, monolaurato de sorbita, oleato de sorbita o palmitato de sorbita; polioxietilénéter de alcoholes grasos o compuestos hidrofílicos aromáticos; ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos así como productos de condensación de polipropilénóxido-polietilénóxido.

Junto a catalizadores, eventualmente coloides protectores y/o emulgentes la polimerización puede realizarse en presencia de sustancias tampón, tales como por ejemplo acetatos de metales alcalinos, bórax, fosfatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, amoníaco o sales amónicas de ácidos carboxílicos así como de reguladores de tamaño de molécula, tales como por ejemplo aldehídos alifáticos con 2 ha

ta 4 átomos de carbono, hidrocarburos clorados o bromados, tales como por ejemplo dicloroetileno y tricloroetileno, cloroformo, bromoformo, cloruro de metileno, así como mercaptanos.

750

La temperatura de polimerización asciende por lo regular a 30 hasta 100°C, la presión de polimerización a 4 hasta 40 atmósferas manométricas y el valor de pH a 3,5 hasta 8.

755

Para la copolimerización con cloruro de vinilo son adecuados por ejemplo uno o varios de los siguientes monómeros: olefinas, tales como etileno o propileno; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos lineales o ramificados con 2 hasta 20, preferentemente 2 hasta 4 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexoato de vinil-2-etilo, éster de ácido vinilisotrida cáncico; halogenuros de vinilo, tales como fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilideno; viniléteres; vinilpiridina; ácidos insaturados, tales como ácido maleico, fumárico, acrílico, metacrílico y sus monoésteres o diésteres con monoalcoholes o dialcoholes con 1 hasta 10 átomos de carbono; anhídrido de ácido maleico, imida de ácido maleico, así como sus productos de N-sustitución con sustituyentes aromáticos, cicloalifáticos, así como eventualmente ramificados, alifáticos; acrilnitrilo; estireno.

760

765

770

Para la copolimerización por injertos pueden emplear

se por ejemplo polímeros elastómeros, que se han obtenido mediante polimerización de uno o de varios de los siguientes monómeros: dienos, tales como butadieno, ciclopentadieno; olefinas, tales como etileno, propileno; estireno; ácidos insaturados, tales como ácido acrílico o metacrílico así como sus ésteres con monoalcoholes o dialcoholes con 1 hasta 10 átomos de carbono; acrilnitrilo; compuestos vinílicos, tales como ésteres vinílico de ácidos carboxílicos lineales o ramificados con 2 hasta 20, preferentemente 2 hasta 4 átomos de carbono; halogenuros de vinilo, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno.

Después de la polimerización pueden añadirse a los polímeros resultantes como dispersión acuosa otras sustancias para la estabilización o mejoramiento de sus propiedades de elaboración adicional. A continuación se obtiene el polímero seco según técnicas de preparación usuales.

Los copolímeros o copolímeros por injertos, que pueden prepararse conforme a la invención, contienen por lo menos 50 % en peso, preferentemente por lo menos 80 % en peso de unidades de cloruro de vinilo polimerizadas.

El procedimiento conforme a la invención puede utilizarse preferentemente para la polimerización en suspensión acuosa con iniciadores solubles en aceite con adición de por lo menos un colcoide protector (estabilizador de suspensión), especialmente para la preparación de polímeros de cloruro de

vinilo y especialmente para copolímeros de cloruro de vinilo con por lo menos 50 % en peso, preferentemente 80 hasta 99 % en peso de unidades de cloruro de vinilo polimerizadas.

800

La preparación de las sustancias conforme a la invención se efectúa según métodos conocidos, por ejemplo haciendo reaccionar 2-halógeno (especialmente cloro o bromo) - o 2-tiobenzotiazoles, que están sustituidos eventualmente en el núcleo de benceno de manera conveniente, con hidrazina y con subsiguiente introducción del radical R_1 . Alternativamente la preparación puede efectuarse también haciendo reaccionar derivados precedentes de benzotiazol con los derivados de hidrazina, convenientemente sustituidos.

805

Los compuestos de formilo pueden prepararse por ejemplo según la primera variante mediante tratamiento de la correspondiente benzotiazol-2-on-hidrazona con ácido fórmico excedente, al 20 hasta 100 % a temperaturas elevadas, aproximadamente 75 hasta 110°C. Eventualmente esta reacción puede realizarse en presencia de disolventes que no perturban la formilación, tales como éter, por ejemplo dioxano o tetrahidrofurano o ésteres tales como éster de ácido fórmico.

810

815

820

Los productos carboxialcoholados se obtienen por ejemplo mediante reacción de las correspondientes benzotiazol-2-on-hidrazonas con sales de metales alcalinos de los correspondientes ácidos halogencarboxílicos en una mezcla de agua y alcohol- C_1 hasta C_3 a temperatura de ebullición y con un valor

de pH de más que 7, preferentemente de 8 hasta 12. Si los compuestos se utilizan como medios para suprimir el recubrimiento, no es absolutamente necesario el aislamiento; más bien las soluciones obtenidas pueden continuarse elaborando como tales, es decir diluirse y proveerse con otros aditivos.

La introducción del resto oligómero o polímero de copolímero de anhídrido de ácido maleico a las benzotiazol-2-on-hidrazonas acetiladas oligómeras o polímeras se realiza convenientemente en solución a aproximadamente 75 hasta 100°C, siendo adecuados como disolventes ésteres tales como acetato de etilo o de propilo, pero especialmente acetato de O-metilglicol o ésteres, tales como dioxano o tetrahydrofurano.

El procedimiento conforme a la invención permite explotar muchas cargas de polimerización a lo largo de prolongados períodos de tiempo sin formación de recubrimiento perturbador en las paredes y en las piezas suplementarias del reactor. Gracias a esto se garantiza una transmisión térmica buena constante sobre la pared del recipiente, que no sufre menos cabo prácticamente debido a la delgada capa de revestimiento, y con ello garantiza una calidad homogénea del producto. No tienen lugar trabajos de limpieza de paredes que ocupan mucho tiempo, que reducen la capacidad, igualmente no tiene lugar la apertura frecuente de lo contrario ineludible del reactor con las emisiones de cloruro de vinilo perjudiciales unidas con ello. Durante la polimerización continúa los períodos de

tiempo pueden prolongarse en varias veces hasta la interrupción de la continuidad. El procedimiento conforme a la invención es menos susceptible frente a modificaciones de la preparación de recetas y/o del funcionamiento y proporciona un
850 producto cuyas propiedades de elaboración - tal como sucede con frecuencia con procedimiento conocidos - no están modificadas perjudicialmente.

Ya que los compuestos conforme a la invención son
855 suficientemente metalófilos, pueden fijarse preferentemente sin emplear un soporte (barniz) en las correspondientes partes del reactor. Un modo de procedimiento tal es especialmente ventajoso, ya que no tienen lugar los tiempos para el secado del reactor antes del tratamiento de la pared y para el endu
860 recimiento después del tratamiento. De esta manera se consigue un incremento de capacidad importante.

En el caso de utilización de agua o de mezclas de agua/alcohol con elevado contenido de agua este modo de procedimiento ofrece frente al empleo conjunto de sistemas de
865 barnices la ventaja adicional de la elevada seguridad, ya que el peligro de explosiones está considerablemente reducido.

También en la eficacia este modo de procedimiento, sin emplear conjuntamente un soporte manifiesta ciertas ventajas. Es especialmente importante que un recubrimiento eventualmente resultante desaparezca por sí al proseguirse el
870 procedimiento la mayor parte de las veces en el curso de las

cargas siguientes, sin que se llegue a la constitución adicional rápida del recubrimiento que se efectúa normalmente. Esta tendencia a la autosanación puede observarse especialmente en sustancias activas sin soporte polímero. En algunas circunstancias puede comprobarse después de cierto tiempo de funcionamiento hasta cierta pasivación del reactor, es decir la susceptibilidad al recubrimiento está primeramente reducida de forma clara incluso sin utilizar medios que lo impiden, pero nuevamente aumenta, si a continuación no se utiliza ningún agente que impide el recubrimiento.

Los compuestos conforme a la invención pueden emplearse, junto a su utilización como agentes que impiden el recubrimiento, en virtud de sus propiedades formadoras de complejos ventajosamente también en el campo de la protección contra la corrosión, en la galvanotecnia y como inhibidores de polimerización.

Ejemplos 1 - 6.

a) Norma general

La superficie interior, exenta de recubrimiento, seca de un reactor de 400 litros V_2A (incluido agitador), es decir aproximadamente 3 m^2 , se rocía en estado húmedo con agua, - no es necesario el secado precedente, ya que prácticamente carece de influencia sobre la eficacia - con 2.000 ml de la correspondiente solución de uso a temperatura normal y a continuación se trata posteriormente con la

900 misma cantidad de E-agua y tras esto se elimina el líquido acumulado en el fondo del reactor. Después de disponer previamente 200 litros de E-agua, que contiene 90 g de poliacetato de vinilo parcialmente saponificado y 60 g de metilhidroxipropilcelulosa disueltos, el reactor se cierra y después de desplazar el aire se cargan 100 kg de cloruro de vinilo, y posteriormente se comprimen bajo presión, soluciones de activador de 53 g de peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo (al 40 % en alifatenos) y 27 g de perpivalato de ter-butilo (al 75 % en alifatenos). El reactor se calienta con agitación a 53°C y se mantiene a esta temperatura hasta que la presión ha descendido a 4,0 atmósferas manométricas. Después del final del ensayo se enfría la mezcla de reacción, se reduce la presión de la caldera de polimerización y se vacía. Después de lavar con agua se emite un dictamen sobre el reactor.

910 De esta manera se hace funcionar unas tres veces el número indicado de cargas, lavándose nuevamente con material que impide la formación de recubrimiento en la caldera antes de cada carga. (Resultados, véase tabla).

915 B) Preparación de los productos empleados

Acido benzotiazol-2-on-hidrazon-sulfónico

920 25 partes en peso de benzotiazol-2-on-hidrazona se incorporan en una mezcla a base de 180 partes en peso de ácido sulfúrico al 100 % (monohidrato) y 90 partes en peso

de oleum al 20 %. En este caso la temperatura sube aproximadamente 75°C. A continuación se calienta durante 15 minutos a 80°C t a continuación se vierte este sistema sobre

925

400 partes en peso de hielo. El precipitado se filtra con succión a continuación, se lava con acetato de acetilo y se seca. El rendimiento asciende a 34,5 partes en peso de ácido sulfónico; el punto de fusión está por encima de 300°C.

930

Solución de uso P

30 partes en peso del ácido sulfónico obtenido se incorporan en una mezcla de 600 partes en peso de metanol, 10 partes en peso de un polialcohol vinílico parcialmente saponificado y 10.000 partes en peso de agua y el valor pH se ajusta a 9,5 hasta 10 con lejía de sosa.

935

7-carboxi-benzotiazol-2-on-hidrazona

a) 7-carboxi-2-aminobenzotiazol

27,4 partes en peso de ácido antranílico se suspende en 200 partes en peso de agua a 20 hasta 30°C.

940

A esto se añade una solución de

78 partes en peso de KSCN en
200 partes en peso de agua.

A esta mezcla se añade una solución de 130 partes en peso de FeCl₃, 55 partes en peso de ácido clorhídrico concentra-

945

do en el espacio de 30 minutos y se agita durante 2 horas a temperatura ambiente, a continuación durante 2 horas se agita a 65 hasta 70°C. Después se enfría a 0°C, se filtra con succión y se lava con ácido clorhídrico diluido (1:4) a 0 hasta 5°C hasta la salida transparente. La torta de filtro se lleva a solución en 500 partes en peso de agua, con adición de lejía de sosa hasta el valor pH 9, se lleva a ebullición con carbón animal, se filtra en caliente y se precipita con ácido acético, se filtra con succión, se lava con agua y se seca.

Rendimiento de 7-carboxi-2-amino-benzotiazol: 19 partes en peso; punto de fusión = 215°C.

b) 7-carboxi-benzotiazol-2-on-hidrazona

25 partes en peso de 7-carboxi-2-amino-benzotiazol se calientan durante 2 horas a 140°C con 100 partes en peso de glicol y 13 partes en peso de hidrato de hidrazina (al 90 %) así como 10 partes en peso de clorhidrato de hidrazina. Después del enfriamiento con refrigeración por hielo se filtra con succión y se lava posteriormente con acetato de etilo. Rendimiento: 18,2 partes en peso de 7-carboxi-benzotiazol-2-on-hidrazona.

Solución de uso Q

26 partes en peso de 7-carboxi-benzotiazol-2-on-hidrazona se incorporan en una mezcla a base de 600 partes en peso de metanol, 10 partes en peso de un polialcohol vinílico par-

cialmente saponificado y 10.000 partes en peso de agua y el valor de pH se ajusta a 9,5 hasta 10 con lejía de sosa.

Benzotiazol-2-on-(β -formil-hidrazona)

975 100 partes en peso de benzotiazol-2-on-hidrazona se calientan con 100 partes en peso de ácido fórmico concentrado y 350 partes en peso de agua durante una hora a 100°C. Después del enfriamiento se filtra con succión, se lava con agua y se seca.

980 Rendimiento: 98 partes en peso; punto de fusión = 228 hasta 229°C (descomposición).

Solución de uso R

985 25 partes en peso de benzotiazol-2-on-(β -formil-hidrazona) se suspenden en 500 partes en peso de metanol y se incorporan en una solución de 16 partes en peso de polialcohol vinílico parcialmente saponificado en 10.000 partes en peso de agua y el valor de pH se ajusta a 9,5 hasta 10.

Benzotiazol-2-on-hidrazona fijada a polímero

990 16,5 partes en peso de benzotiazol-2-on-hidrazona se disuelven a 80°C en 1.000 partes en peso de acetato de metilglicol. A continuación se vierte lentamente con agitación una solución de 156 partes en peso de un copolímero 1 : 1 de anhídrido de ácido maleico con metilviniléter en 1.000 partes de peso de acetato de metilglicol. El producto precipitado se filtra con succión, se lava con metanol y se seca a 30°C en vacío. Rendimiento: 318 partes en peso; punto de fusión (descomp)

995

sición): 2752C.

Solución de uso S

1.000

40 partes en peso del producto obtenido de esta manera se suspenden en 500 partes en peso de metanol y se incorporan en una solución de 5 partes en peso de polialcohol vinílico parcialmente saponificado en 10.000 partes en peso de agua y el valor de pH se ajusta a continuación con lejía de sosa a 9,5 hasta 10.

1.005

Benzotiazol-2-on-hidrazona carbometoxi lada

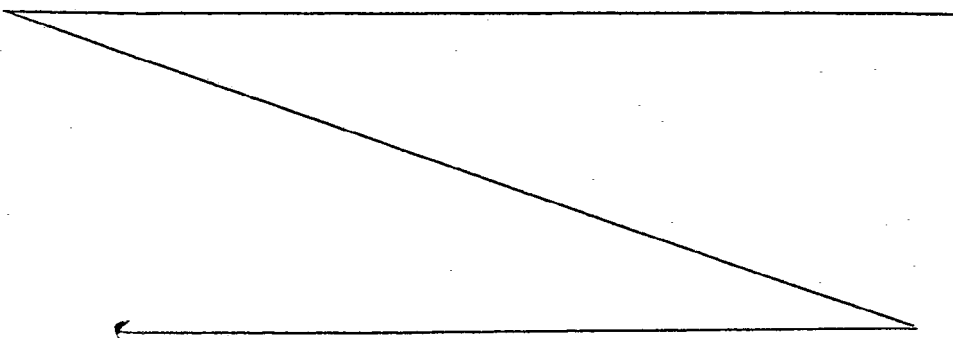
21 partes en peso de benzotiazol-2-on-hidrazona se llevan a ebullición con 14,8 partes en peso de $\text{Cl-CH}_2\text{-COONa}$ en 100 partes en peso de isopropanol después de la adición de 100 partes en peso de lejía de sosa Zn durante 40 minutos a reflujo y superposición con nitrógeno.

1.010

Solución de uso I

La solución de color amarillo obtenida de esta manera es directamente adecuada para la preparación de una solución de uso. Para este fin se diluye con una solución de 10 partes en peso de polialcohol vinílico parcialmente saponificado en 10.000 partes en peso de agua.

1.015



Estado del reactor después de la carrera de la caldera

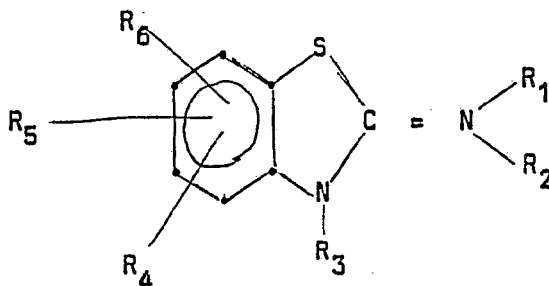
Ejemplo	Tratamiento con	1	3	5	10
1.020	P	brillante	liso	algunas pequeñas zonas mate	sin zonas mate, brillante
	Q	brillante	algunas pequeñas zonas mate	zonas mate invariadas	zonas mate desaparecidas, brillante
	R	brillante	pequeñas zonas mate	zonas mate casi desaparecidas	sin zonas mate, brillante
1.025	S	brillante	pocas zonas mate	superficie ligeramente mate	superficie ligeramente mate, invariada
	T	brillante	liso	brillante	brillante
1.030	libre	pocas zonas pequeñas mate	matiz blancozco casi continuo aproximadamente 36 g/m ²	recubrimiento en forma de papel de aproximadamente 185 g/m ²	recubrimiento intenso en forma de corteza 1550 g/m ²

Como comparación

REIVINDICACIONES

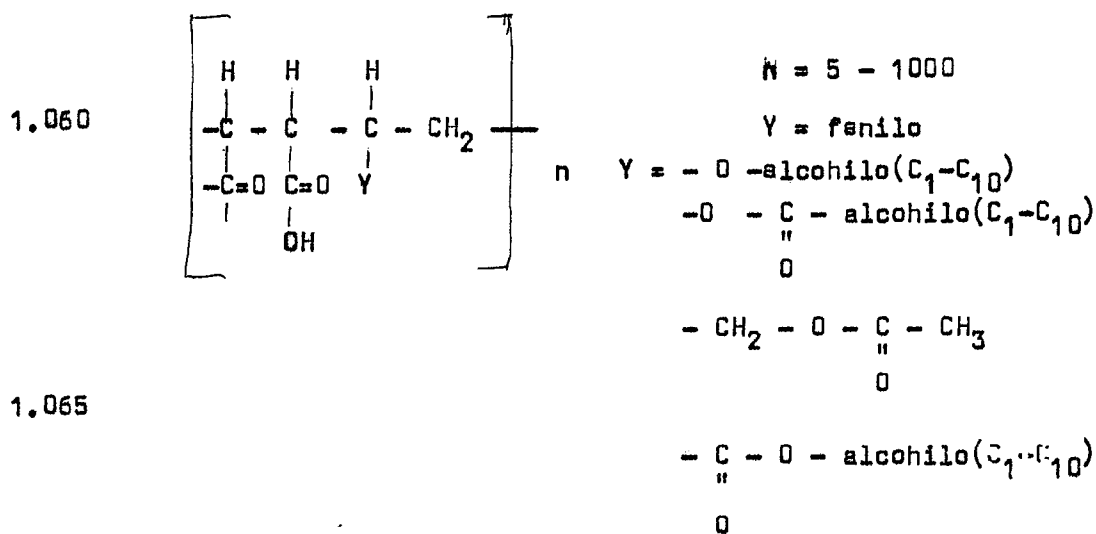
- 1.035 1). Procedimiento para la preparación de polímeros de cloruro de vinilo, que contienen por lo menos 50 % en peso de unidades de cloruro de vinilo polimerizadas, mediante polimerización del monómero o de la mezcla de monómeros en dispersión acuosa con estabilizadores formadores de radicales, eventualmente estabilizadores de suspensión, emulgentes y otras sustancias auxiliares de polimerización, caracterizado por el hecho de revestir previamente mediante rociado, enjugado o similares, total o parcialmente, las paredes del reactor donde se ha de realizar la polimerización con 0,001 g/m² a 0,01 g/m²
- 1.040
- 1.045 de compuestos de fórmula general

1.050



en la que

- 1.055 R₁ = hidrógeno, debiendo ser uno de los radicales R₄ hasta R₆ igual a carboxilo o sulfónilo (-SO₃H) y ninguno de los radicales restantes representa hidrógeno o ninguno de los radicales R₄ hasta R₆ representa hidrógeno;
Fórmula, -(CH₂)_x-COOH (X = 1,2) ó



$R_2 = \text{Hidr\u00f3geno};$

$R_3 = \text{Hidr\u00f3geno o un radical hidrocarburo org\u00e1nico con 1 hasta 12 \u00e1tomos de carbono};$

1.070

$R_4 = R_3 \text{ o radical hidrocarburo O-org\u00e1nico con 1 hasta 12 \u00e1tomos de carbono, hidroxilo, hal\u00f3geno amino, (di)-alcoholamino con 1 hasta 12 \u00e1tomos de carbono, carb\u00f3xilo, sulfonilo};$

1.075

$R_5, R_6 = R_4 \text{ o}$

$R_4 \text{ y } R_5 = \text{un anillo arom\u00e1tico.}$

dejando secar y endurecer este revestimiento despu\u00e9s de aplicado, a temperaturas que oscilan entre la ambiente y 150\u00b0C.

1.080

2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicaci\u00f3n 1, caracterizado por el hecho de que dos de los radicales R_4 hasta R_6 significan hidr\u00f3geno.

1.085 3). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las superficies revestidas se lavan preferentemente con agua antes de la polimerización.

4). " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO".

1.090 Esta memoria consta de 45 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 18 de Diciembre de 1.978

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Dai', written over a horizontal line.