

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 833**

51 Int. Cl.:

C09D 5/16

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2012 E 12780144 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2766438**

54 Título: **Aditivo, composición que lo comprende y uso del mismo**

30 Prioridad:

12.10.2011 EP 11184892

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.06.2016

73 Titular/es:

**INEOS EUROPE AG (100.0%)
Avenue des Uttins, 3
1180 Rolle (Vaud), CH**

72 Inventor/es:

**WALLS, CHRISTOPHER;
BUNNEY, ANDREW JOHN y
NEWTON, MAURICE SYDNEY**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 573 833 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aditivo, composición que lo comprende y uso del mismo

5 Esta invención se refiere a un aditivo, a composiciones que comprenden el aditivo y a usos del mismo. Más especialmente la invención se refiere a aditivos antiincrustantes para su uso en procedimientos para la polimerización de suspensiones acuosas. La invención tiene una aplicación particular por ejemplo en la polimerización de cloruro de vinilo opcionalmente en presencia de otros monómeros.

10 Se conoce bien polimerizar suspensiones acuosas de monómeros tales como cloruro de vinilo (denominado a veces a continuación en el presente documento VCM) para producir polímeros. Un problema de esto es que parte del material polimérico producido recubre el recipiente y las partes internas del reactor. Esto da lugar a varias desventajas incluyendo una reducción en la transferencia de calor a través de las paredes del reactor y desperdicio de monómero. Además, aunque el polímero generalmente se une firmemente a las paredes del reactor, pueden desprenderse partículas afectando a la calidad del polímero resultante.

15 Se conoce proporcionar composiciones antiincrustantes. Estos materiales se aplican a las paredes del reactor y resisten la formación de un recubrimiento de polímero sobre las paredes del reactor. Los ejemplos de estos materiales incluyen poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados (denominados a veces a continuación en el presente documento PVA). Un problema con estos materiales es que generalmente se requiere un nuevo recubrimiento tras cada lote de polimerización.

20 Se han realizado intentos de proporcionar composiciones antiincrustantes que no necesiten un nuevo recubrimiento tras cada lote de polimerización. Ejemplos de tales materiales se describen por ejemplo en los documentos GB 1 439 339, EP 0 052 421, JP 54 107 991 y WO 9708210.

El documento GB 1 439 339 describe una composición antiincrustante que se obtiene mediante la reacción de fenol con formaldehído. Según el documento JP 54 107 991 este material no es muy eficaz porque se produce reticulación excesiva.

25 El documento EP 0 052 421 describe composiciones antiincrustantes obtenidas mediante la reacción de formaldehído con "un 1-naftol eficaz". Tal como se usa en el documento EP 0 052 421, un naftol eficaz es un naftol que puede copolimerizar con formaldehído en las posiciones 2 y 4. Como tal las posiciones 2 y 4 no están sustituidas y la posición 3 o bien no está sustituida o bien no está sustituida con un grupo fuertemente electroattractor tal como ácido sulfónico.

30 El documento JP 54 107 991 describe composiciones antiincrustantes de productos de condensación de fenol/formaldehído de fase temprana. Según el documento EP 0 052 421, aunque es mejor que el material antiincrustante descrito en el documento GB 1 439 339, este material produce resultados variables.

El documento WO 97 08 210 describe composiciones antiincrustantes basadas en moléculas nafténicas sustituidas con compuestos de azufre en al menos una posición de la estructura aromática.

35 Un problema con estos materiales especialmente cuando se usan en combinación con PVA es que no son fuertemente adherentes a las paredes del reactor. Esto da lugar a varios problemas. En primer lugar debe aplicarse un exceso de material que después se desperdicia. En segundo lugar se reduce la productividad ya que el material que se drena de las paredes del reactor debe recogerse y eliminarse. En tercer lugar el material que no permanece sobre la pared del reactor se mezcla con la mezcla de reactivos y puede cambiar las propiedades del polímero resultante.

40 El documento WO 01/44209 A1 da a conocer una composición antiincrustante, particularmente útil para la antiincrustación marina, que usa un compuesto de triazina fluoroquímico.

El documento US 3.332.789 da a conocer una composición antiincrustante marina que consiste esencialmente en un vehículo de bases resinosas orgánicas y un agente antiincrustante que comprende un pigmento de cobre.

45 Por tanto, la invención busca proporcionar composiciones antiincrustantes mejoradas para su uso en la polimerización de monómeros polimerizables tales como VCM y en particular preparar composiciones de antiincrustación más adherentes a las paredes del reactor. Se ha encontrado sorprendentemente que polímeros de acrilato tales como (co)polímeros de poli(éster de acrilato) mejoran las propiedades de retención de composiciones antiincrustantes, especialmente aquellas que comprenden productos de condensación de 1-naftol y formaldehído o un 1-naftol que tiene un sustituyente que contiene azufre. Se ha encontrado incluso más sorprendentemente que, al contrario que las enseñanzas de muchas divulgaciones anteriores, PVA puede hacer que composiciones antiincrustantes sean menos adherentes a las paredes del reactor.

50

Además del aglutinante, está presente un componente adicional que puede seleccionarse de

- i) productos de condensación de 1-naftol y formaldehído por ejemplo tal como se describe en el documento EP0052421 y
- 5 ii) moléculas nafténicas sustituidas con azufre por ejemplo tal como se describe en el documento WO9708210, también pueden usarse otras composiciones antiincrustantes o bien solas o bien en mezcla con los componentes i) a (ii).

Cada una de las clases de material antiincrustante mencionadas se describe con más detalle:

i) Producto de condensación de naftol y formaldehído

10 La reacción de condensación entre un 1-naftol eficaz y formaldehído se lleva a cabo preferiblemente en una reacción catalizada con base, es decir, mediante condensación del 1-naftol eficaz y el formaldehído en presencia de una base. La condensación también puede llevarse a cabo (aunque menos preferiblemente desde un punto de vista práctico) en una reacción catalizada con ácido, es decir, mediante condensación en presencia de un ácido. En ambos casos, la condensación se realiza convenientemente en un medio acuoso (que es alcalino o ácido según sea el caso). La estructura de los condensados no se conoce, pero no se cree que sean resoles o novolacas ya que estos términos se aplican convencionalmente a condensados de fenol/formaldehído preparados respectivamente mediante una reacción catalizada con base o una reacción catalizada con ácido. Por tanto el análisis de espectros mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear e infrarrojos del condensado preparado a partir del propio 1-naftol y formaldehído en condiciones alcalinas acuosas, aunque es complejo y no puede proporcionar una estructura molecular definitiva, ha indicado que el condensado no contiene grupos metilol libres tal como se esperaría si el producto fuese un resol de fase temprana convencional, aunque se observa que están presentes diversos tipos de uniones metileno (supuestamente unidas a las posiciones nucleares de naftaleno 2 y 4, ya que se observan 2 y 4 grupos metilol al principio en la condensación, aunque estos han desaparecido en el producto final). Además, la determinación de peso molecular mediante ebuliometría indica que sólo están presentes moléculas relativamente pequeñas que contienen hasta tres o cuatro unidades derivadas de 1-naftol. Adicionalmente, parece que el 1-naftol y el formaldehído reaccionan entre sí en cantidades sustancialmente equimolares para formar el condensado (véase más adelante). Por consiguiente, la ausencia de grupos metilol, el resultado de la determinación de peso molecular, y la reacción aparentemente equimolar llevan a la conclusión de que el producto en este caso es probablemente una mezcla de trímeros y tetrámeros cíclicos en los cuales unidades derivadas de 1-naftol se unen mediante grupos metileno de puente en las posiciones nucleares 2 y 4. Además, la obtención de un producto eficaz de manera muy similar usando una condensación catalizada con ácido (que se piensa que es el mismo que o muy similar al producto de la reacción catalizada con base) apunta adicionalmente a que estos productos supresores de la acumulación tienen estructura bastante diferente de la de condensados de fenol/formaldehído convencionales.

35 Las disoluciones acuosas alcalinas (cuando pueden prepararse) de estos condensados están intensamente coloreadas, siendo a menudo de color azul oscuro, y se piensa que la coloración oscura puede deberse a la presencia de una pequeña cantidad de un producto de oxidación no perjudicial (desde el punto de vista de la actividad supresora de la acumulación).

40 La antiincrustación puede producirse preparando en primer lugar una disolución acuosa alcalina del condensado de 1-naftol eficaz/formaldehído (si es soluble en álcali acuoso), que habitualmente será la disolución directa o diluida de la reacción catalizada con base en un medio acuoso para formar el condensado (siendo el catalizador básico, por ejemplo, NaOH acuoso, KOH acuoso o NH₄OH acuoso y separándose la disolución acuosa alcalina que se forma a partir de la condensación, si es necesario, de cualquier cantidad pequeña de precipitado que a veces tiende a producirse), que contiene opcionalmente un tensioactivo añadido para fomentar la capacidad de recubrimiento de superficie del condensado, aplicando esta disolución alcalina a superficies internas del reactor (por ejemplo pulverizando, pintando o inundando) y permitiendo que se forme un recubrimiento del condensado. La aplicación de la disolución de esta manera causará en sí misma (es decir sin necesidad de hacer nada más, tal como secar o aclarar, aunque estas etapas pueden emplearse si se desea) la formación de un recubrimiento adherente tenaz del condensado sobre las superficies del reactor; opcionalmente sin embargo la disolución aplicada al reactor también puede contener otras sustancias útiles, por ejemplo un coloide protector añadido, tal como poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado (incorporado, por ejemplo, diluyendo adicionalmente la disolución con una disolución acuosa del coloide protector) con el fin de potenciar aun más la adhesión del recubrimiento.

Cuando se usa NaOH o KOH acuoso como catalizador básico para la condensación catalizada con base es preferible emplear de 0,70 a 0,90 moles de NaOH o KOH por mol de un 1-naftol eficaz (aunque por supuesto pueden usarse otras razones).

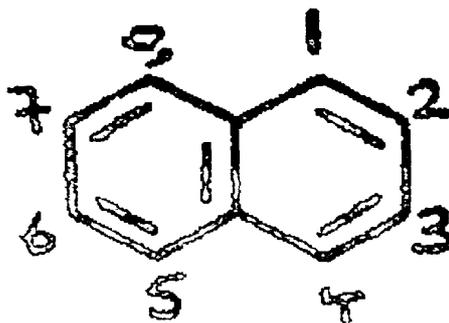
55 Cuando la condensación se ha producido mediante una reacción catalizada con ácido (siendo el catalizador ácido, por ejemplo, HCl acuoso) puede producirse una disolución acuosa alcalina aislando en primer lugar el producto, y

después disolviéndolo en álcali acuoso tal como disolución acuosa de NaOH o KOH.

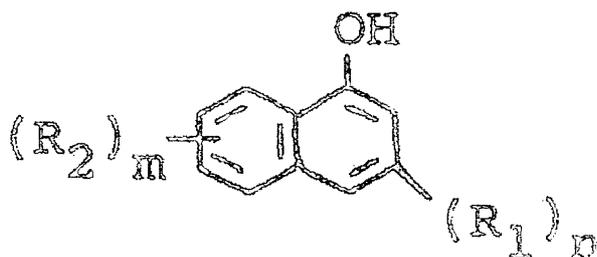
5 Cuando sea posible, es preferible que este producto antiincrustante se aplique a las superficies internas del reactor como una disolución acuosa alcalina, por ejemplo disuelta en álcali acuoso tal como disolución acuosa de NaOH o KOH tal como se mencionó anteriormente. De hecho esto es posible para la mayoría de estos productos antiincrustantes que son habitualmente solubles en álcali acuoso. Sin embargo, cuando el producto de recubrimiento es insoluble en álcali acuoso, pueden emplearse otros medios para realizar la aplicación del producto de recubrimiento a las superficies internas del reactor; por ejemplo el producto puede aplicarse como una disolución en un disolvente orgánico, aunque esto no se recomienda para la operación a escala de planta rutinaria debido a los peligros de seguridad que pueden producirse.

10 Debe entenderse que cuando se aplica el producto de recubrimiento como una disolución en álcali acuoso el producto puede estar al menos parcialmente en forma de una sal.

15 Por "un 1-naftol eficaz" quiere decirse un 1-naftol que se condensará con formaldehído para formar un producto de recubrimiento que tiene actividad supresora de la acumulación, es decir un producto que puede emplearse para proporcionar un recubrimiento supresor de la acumulación eficaz. Muchos 1-naftoles se condensarán con formaldehído para producir productos que tienen actividad supresora de la acumulación, aunque también se ha descubierto que no todos los 1-naftoles producirán un producto que tiene tal actividad. En general un 1-naftol eficaz es un 1-naftol en el que ninguna de las posiciones nucleares 2 y 4 está sustituida y en el que la posición nuclear 3 no está sustituida o tiene un sustituyente que no es fuertemente electrotractor. Como un ejemplo de un grupo fuertemente electrotractor puede mencionarse particularmente $-SO_2OH$. La numeración empleada en el presente documento con respecto de las posiciones nucleares de naftaleno es la recomendada como definitiva según las reglas de la IUPAC, a saber



Preferiblemente, el 1-naftol eficaz se selecciona de aquellos de fórmula



25 en la que n es 0 ó 1; m es 0, 1, 2 ó 3 (preferiblemente 0, 1 ó 2); R_1 y R_2 que pueden ser iguales o diferentes se seleccionan de halógeno (preferiblemente Cl), hidrocarbilo (preferiblemente alquilo de 1-5 átomos de carbono), hidroxilo e hidrocarbilo (preferiblemente alcoxilo de 1-5 átomos de carbono).

Los ejemplos de 1-naftoles eficaces incluyen 1-naftol, 1,3-dihidroxi-naftaleno, 1,5-dihidroxi-naftaleno y 1,7-dihidroxi-naftaleno.

30 La mayoría de estos productos de condensación (y particularmente sus disoluciones acuosas alcalinas) pueden almacenarse durante largos periodos sin ningún deterioro significativo en la eficacia siempre que se tomen precauciones para permitir sólo acceso limitado a oxígeno; se cree que un acceso ilimitado a oxígeno a lo largo de un periodo prolongado permite la acumulación gradual de productos de oxidación, habitualmente manifestada mediante precipitación sustancial en la disolución acuosa alcalina.

35 De los 1-naftoles eficaces, el propio 1-naftol es el más preferido teniendo en cuenta su bajo coste, fácil disponibilidad

comercial y eficacia.

5 Cuando se condensa el 1-naftol eficaz y el formaldehído para formar un producto de recubrimiento para su uso en la invención, se cree que el 1-naftol eficaz y el formaldehído reaccionan entre sí en cantidades sustancialmente equimolares con el fin de formar el producto, quedando sin reaccionar cualquier exceso molar de 1-naftol usado y reaccionando adicionalmente cualquier exceso molar de formaldehído usado con el producto disminuyendo de ese modo su rendimiento.

10 Por consiguiente, en lo que se refiere a la formación del producto de condensación, no se cree que la razón de las cantidades de 1-naftol eficaz y formaldehído que se mezclan durante la condensación sea particularmente crítica ya que se considera que se produce una reacción equimolar. Sin embargo, cuando se usa un exceso significativo de uno u otro reactivo, el producto de recubrimiento puede, a efectos de algunas fórmulas de polimerización, estar asociado con una cantidad indeseable de un contaminante (porque puede producirse un efecto perjudicial), y a veces puede (según el método de condensación usado para preparar el producto de recubrimiento) no ser económico o ser difícil de eliminar una cantidad suficiente del contaminante para evitar el efecto perjudicial. Por tanto, si se parte de la mezcla de cantidades sustancialmente equimolares de 1-naftol eficaz y formaldehído para la condensación entonces la propia polimerización de cloruro de vinilo puede a veces verse afectada de manera perjudicial particularmente si se emplea un peroxidicarbonato de dialquilo como iniciador de la polimerización. Se encuentra que las polimerizaciones que usan otros iniciadores, por ejemplo peróxido de lauroilo y compuestos de azo, son mucho menos sensibles a la razón de 1-naftol/formaldehído. En general en tales casos, la mezcla para la condensación de un 1-naftol eficaz y formaldehído en un intervalo de razón molar de 1,1/1,0 a 1,0/1,2, particularmente de 1,05/1,0 a 1,0/1,1, es adecuada. La razón de mezcla molar más preferida es sustancialmente 1,0/1,0.

Ejemplo de preparación 1

Se prepararon productos de condensación de uso en la invención (a diversas escalas) a partir de 1-naftol y formaldehído en una reacción catalizada con base usando la siguiente fórmula generalizada.

25 Se cargaron 1-naftol (x moles) y NaOH (entre 0,7 x y 0,85 x moles, normalmente 0,80 x moles) como una disolución acuosa 1 molar en un recipiente de reacción y se calentaron hasta 70°C. Se añadió formaldehído (y moles, siendo y habitualmente igual a x) como una disolución acuosa al 38% p/v gota a gota con agitación durante la cual se controló la velocidad de adición se controló para permitir sólo un aumento de temperatura de desde 70°C hasta 80°C. No se requirió calentamiento externo durante la adición (exotérmica). Cuando se hubo añadido toda la disolución de formaldehído, se calentó el contenido del recipiente de reacción a reflujo a 90°C y se sometió a reflujo durante 30 minutos. Se usó la disolución alcalina resultante del producto de recubrimiento (de color azul), que tenía una concentración de producto estimada de aproximadamente el 20% p/v, o bien pura o bien diluida, en la invención. Ya fuesen puras o diluidas, las disoluciones alcalinas tenían normalmente un pH de entre 11-13.

Ejemplos de preparación 2 y 3

35 Se prepararon disoluciones de condensado alcalinas usando sustancialmente la fórmula del ejemplo de preparación 1, pero en vez del propio 1-naftol se emplearon los siguientes 1-naftoles sustituidos:

Ejemplo de preparación 2: 1,3-dihidroxi-naftaleno; escala 0,025 molar; color de disolución de condensado rojo oscuro

40 Ejemplo de preparación 3: 1,7-dihidroxi-naftaleno; escala 0,25 molar; color de disolución de condensado verde oscuro.

Ejemplo de preparación 4

Se siguió inicialmente el mismo procedimiento del ejemplo de preparación 1 (a una escala de 0,25 molar) pero en vez del propio 1-naftol se usó 1,5-dihidroxi-naftaleno. Tras el periodo de reflujo se había formado un precipitado negro. Era insoluble en disolución acuosa de NaOH pero soluble en disolventes orgánicos tales como acetona.

45 Ejemplo de preparación 5

50 Se produjo un producto de recubrimiento para su uso en la preparación de un recubrimiento supresor de la acumulación según la invención usando una reacción catalizada con ácido de la siguiente manera. Se agitó 1-naftol (36 g, 0,25 moles) en 180 ml de disolución acuosa de HCl 1 molar a 70°C. Se añadió formaldehído (19,75 ml de una disolución acuosa al 38% p/v, 0,25 moles) y se calentó la mezcla con agitación a reflujo. Tras unos minutos, se formó un grumo duro rojo/marrón. Se retiró este material, se eliminó el ácido mediante lavado, se secó y se trituró para obtener un polvo fino. Se disolvió el polvo en 180 ml de una disolución acuosa de NaOH 1 molar para dar una

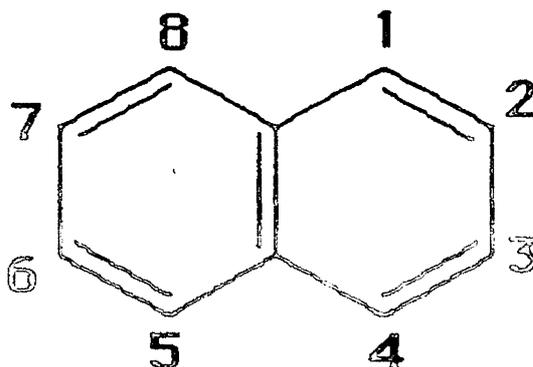
disolución alcalina de color azul oscuro, muy similar a la del ejemplo de preparación 1, que tenía una concentración de producto estimada del 20% p/v.

Ejemplo de preparación 6

- 5 Se siguió sustancialmente el procedimiento del ejemplo de preparación 1 para la preparación de un producto de recubrimiento según la invención (derivado de 1-naftol y formaldehído) a una escala muy amplia en la que $x = 1,11 \times 10^3$ e $y = 1,12 \times 10^3$.

ii) Moléculas nafténicas sustituidas con azufre

Estos materiales incluyen un esqueleto de naftaleno según la disposición:



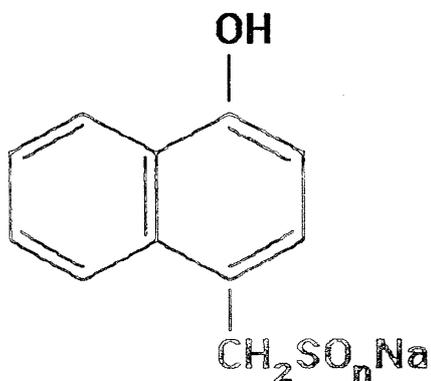
- 10 sustituido en al menos una de las posiciones 1 a 8 con un radical que contiene azufre caracterizado por el hecho de que incluye al menos un átomo de azufre (S) en al menos uno de esos radicales.

En el material antiincrustante existe una presencia sustancial de azufre y no representa una impureza; por tanto el contenido en azufre debe ser mayor del 0,25% en peso, preferiblemente mayor del 0,85%, siendo el porcentaje óptimo del 9,3%.

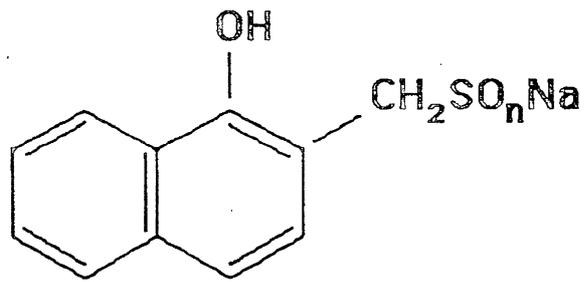
- 15 Ventajosamente, el radical de azufre puede unirse a oxígeno (O). De manera igual de ventajosa, el radical se caracteriza por la presencia de SO_n en el que n puede ser 2 ó 3. Más preferiblemente el radical se caracteriza por la presencia del grupo SO_nNa , en el que n puede ser 2 ó 3.

- 20 Se obtiene buena actividad añadiendo a una estructura nafténica, radicales sulfónico y sulfínico que pueden estar en forma de sal de sodio tales como $-CH_2SO_nNa$ como un radical único en las posiciones 2, 3 ó 4 de la estructura nafténica o en la formulación $-CH(SO_nNa)-$ si une dos de estas estructuras.

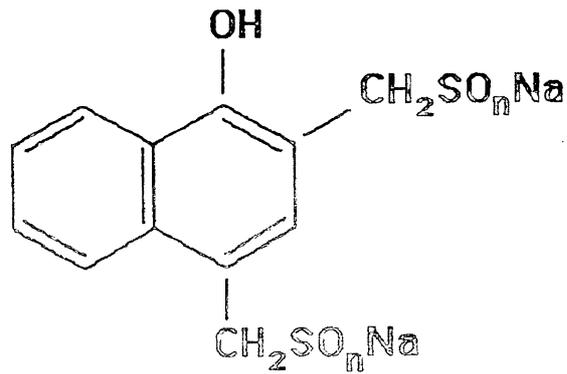
Los ejemplos preferidos incluyen



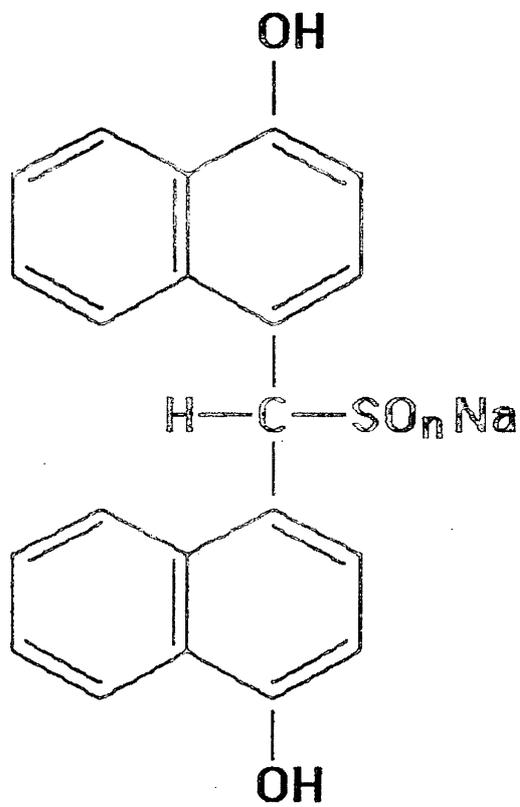
en la que n puede variar desde 2 hasta 3.



en la que n puede variar desde 2 hasta 3.

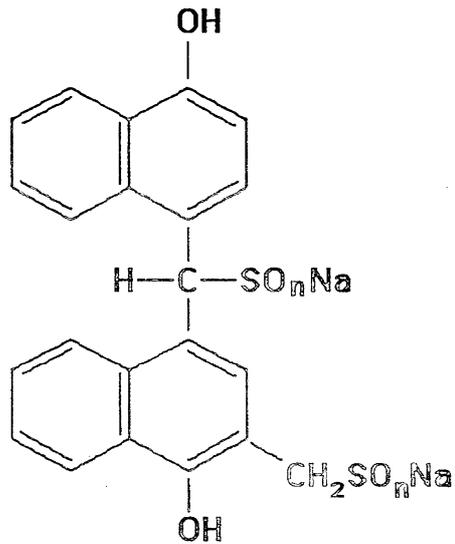


en la que n puede variar desde 2 hasta 3.

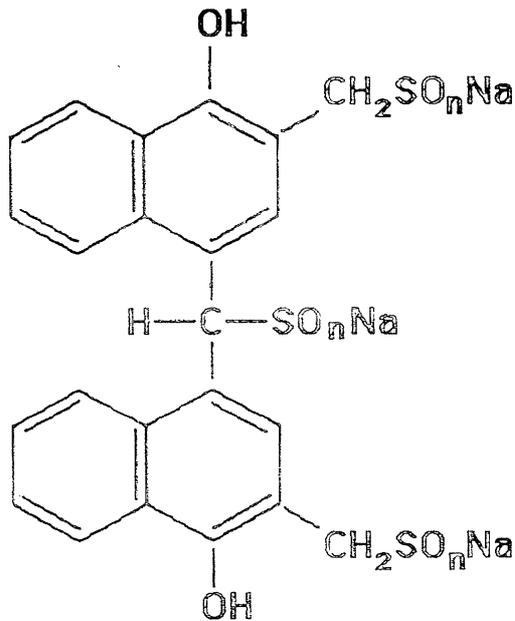


5

en la que n puede variar desde 2 hasta 3.



en la que n puede variar desde 2 hasta 3.



en la que n puede variar desde 2 hasta 3.

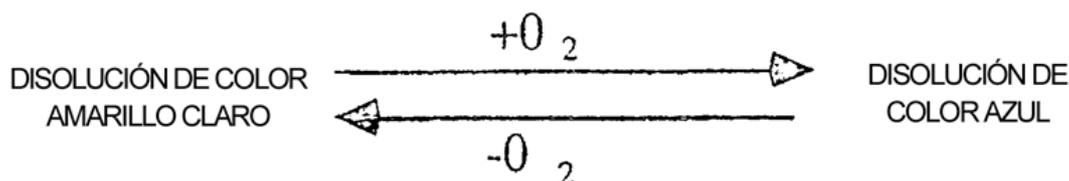
5 Formación del producto antiincrustación:

Estos materiales pueden obtenerse mediante reacción de un producto que tiene estructura nafténica (aromática), tal como por ejemplo del tipo de alfa-naftol, con hidroximetanosulfonato de sodio, número de CAS 149-44-0 (6035-47-8 como el dihidrato).

10 El hidroximetanosulfonato de sodio reacciona con alfa-naftol en la razón en peso de 1 a 1,5, en una disolución en agua a del 10 al 50% y llevando la disolución hasta una temperatura de entre 40°C y 100°C en atmósfera de nitrógeno y en un entorno alcalino (pH 11-13), formando el producto nuevo según la presente invención.

La disolución del producto así obtenida es clara y transparente pero en presencia de oxígeno se oxida ligeramente, volviéndose de un color azulado. Si se interrumpe el contacto con oxígeno, el producto vuelve a su aspecto claro transparente original.

15 El motivo del cambio reversible del color puede deberse a la presencia de funcionalidad sulfínica o sulfónica.



También puede prepararse el producto reemplazando el hidroximetanosulfonato de sodio por hidroximetilsulfonato de sodio, n.º de CAS: 870-72-4. Alternativamente también puede hacerse reaccionar formaldehído con ditionito de sodio, n.º de CAS: 7775-14-6 y después hacer reaccionar el producto resultante con un material que contiene un esqueleto nafténico tal como 1-naftol.

5

Ejemplo de preparación

En un reactor de acero inoxidable de 8000 litros, equipado con un agitador de ancla con velocidad que oscila entre 20 y 40 rpm, se cargan 1200 kg de agua, 180 kg de una disolución de NaOH al 30%, 270 kg de 1-naftol en un flujo de nitrógeno riguroso.

10 Se lleva la temperatura hasta 90°C y a lo largo del transcurso de 2 horas se añaden 900 kg de una disolución de hidroximetanosulfonato de sodio al 31,5% p/p en agua.

Se mantiene la disolución a 90°C durante 12 horas y después se añaden 190 kg de una disolución de NaOH al 30% en agua dando como resultado una disolución amarilla transparente.

El aglutinante

15 El aglutinante es un polímero de acrilato. Puede ser un homopolímero de ácido acrílico o un copolímero o ésteres de ácido acrílico. Se prefieren copolímeros con estireno tales como copolímeros de estireno-éster de ácido acrílico. Ejemplos de copolímeros de estireno-éster de ácido acrílico son aquellos de número de CAS: 25767-47-9 tales como: polímero de éster butílico de ácido 2-propenoico con etenilbenceno, polímero de éster butílico de ácido acrílico con estireno (8CI); polímero de etenilbenceno con 2-propenoato de butilo (9CI); polímero de estireno con acrilato de butilo (8CI); 290D; 95J-APR7446; AC 80; ACR 1555; Acronal 230D; Acronal 290D; Acronal 295D; Acronal 296D; Acronal 320D; Acronal 4D; Acronal 725S; Acronal NX 4748X; Acronal NX 4787; Acronal NX 4787X; Acronal PR 8689; Acronal S 305D; Acronal S 430P; Acronal S 559; Acronal S 702; Acronal S 728; Acronal S 760; Acronal S 790; Acronal V 271; AcryGen 4096D; AcryGen 4660; Acrybase ZSR 1005; Akroplen 2; Almatex CPR 100; Axilat DS 910; BB 01; BN 0107; Basoplast PR 8152; copolímero de behenato de behenilo-acrilato de butilo-estireno; copolímero de acrilato de butilo-estireno; polímero de acrilato de butilo-estireno; CPR 100; CPR 250; CPR 300; CS 40; CS 40 (aditivo de perfil bajo); Cevian A 46701; Craymul 2423; DL 420; DM 60; Dow Latex DL 420; Elotex BN 0107; Ercusol A 5250; FSR 051; FSR 053; Finndisp A 10; Finndisp A 6000; Fulatex PN 3716G; GD 86B; Hexatec H 658-81; Himer SB 101; Himer SB 305; KD 350; KEY 1000; LL 990; Lenteks A 7; MK 9472; MP 1SM631G; Mowilith DM 60; Nikalite X; PA 805; PSB 2700; PSB 2931; Piccotoner 1221; Piccotoner 1278; Pliolite Ultra 100; Pliotone 2102; Pliotone PTR 7767; poli(acrilato de butilo-estireno); poliforma IV; Primal EP 4030; RCI 2671; RCS 1-33; RP 70; RP 70 (polímero acrílico); Rhodopas DS 910; Rhodopas GS 125; Rhoplex EP 4030; Rhoximat DS 910; Robond 6114; S 559; S 790; SABU; SB 101; SC 001; SC 008; Sokrat 4924; Sokrat LX 75; copolímero de estireno-acrilato de butilo; polímero de estireno-acrilato de butilo; copolímero de estireno-acrilato de n-butilo; polímero de estireno-acrilato de n-butilo; TL 3; TL 3 (polímero); TSF 2; TSF 2 (polímero); Texicryl 13-092; Texicryl TD 6213; Ucar 123; Ucar 481; Ucar DL 420G; Uramul SC 70; V 271; Vinnapas LL 512; Vinnapas LL 9400; Vinnapas LL 990; XPA 4165; copolímero de acrilato de n-butilo-estireno; polímero de acrilato de n-butilo-estireno. Un (co)polímero de poli(éster acrílico) particular adecuado es ACRONAL 290D que puede obtenerse de BASF. Otros acrilatos pueden incluir el número de registro de CAS: 25686-45-7, polímero de ácido 2-propenoico con 2-propenoato de butilo y 2-propenonitrilo; polímero de ácido acrílico con acrilonitrilo y acrilato de butilo (8CI); polímero de 2-propenonitrilo con 2-propenoato de butilo y ácido 2-propenoico (9CI); polímero de éster butílico de ácido 2-propenoico con 2-propenonitrilo y ácido 2-propenoico (9CI); polímero de éster butílico de ácido acrílico con ácido acrílico y acrilonitrilo (8CI); polímero de acrilonitrilo con ácido acrílico y acrilato de butilo (8CI); Acronal A 378; copolímero de ácido acrílico-acrilonitrilo-acrilato de butilo; polímero de ácido acrílico-acrilonitrilo-acrilato de butilo; copolímero de ácido acrílico-acrilato de butilo-acrilonitrilo; BNK 206; BNK 246; BNK 306; BNK 406; copolímero de acrilato de butilo-acrilonitrilo-ácido acrílico; polímero de acrilato de butilo-acrilonitrilo-ácido acrílico; HTR 280DR; JSR-PAR 1H; Rikabond ET-L 924-1. Otro acrilato particular adecuado es Acronal A378. Otros copolímeros que pueden ser adecuados son éster hidroxipropílico de ácido acrílico, éster hidroxietílico de ácido acrílico, copolímeros de acrilato de número de CAS: 25133-97-5, copolímeros de acrilatos/hidroxiésteres de acrilatos, copolímeros de acrilatos/VA de CAS: 25067-02-1. También pueden usarse mezclas de estos materiales. El (co)polímero de poli(éster acrílico) es preferiblemente un (co)polímero de formación de película y dispersión acrílica de base acuosa.

50

Normalmente la razón en peso del producto de condensación o 1-naftol sustituido con azufre con respecto a

aglutinante tal como (co)polímero de poli(éster de acrilato) está en el intervalo de 3:1 a 30:1, por ejemplo de 5:1 a 15:1, tal como aproximadamente 10:1.

5 Convenientemente la composición de la invención puede prepararse combinando una mezcla de la composición antiincrustante en agua con el aglutinante, por ejemplo composición de poliacrilato en agua, para dar una composición de la invención. Preferiblemente la composición de la invención tiene un pH en el intervalo de 9 a 14, preferiblemente de 10 a 14, una viscosidad en el intervalo de 1-10 mPas, preferiblemente de 1 a 5 y un contenido en sólido seco que está en el intervalo del 1-20% en peso, preferiblemente del 1 al 10.

La viscosidad se mide mediante el siguiente protocolo:

1. Equipos

10 1.1. Viscosímetro modelo 7L Plus de Haake equipado con un conjunto de husillos completo.

1.2. Conjunto de husillo adaptador de baja viscosidad de Haake

1.3. Baño termostático que puede controlarse a $23^{\circ}\text{C} \pm 1$.

1.4. Termómetro, precisión de 1°C .

1.5. Cronómetro.

15 1.6. Material de vidrio de laboratorio habitual.

2. Procedimiento

2.1. Encender el viscosímetro y dejar que se ajuste automáticamente a cero siguiendo la instrucción mostrada en pantalla.

2.2. Seleccionar las siguientes condiciones usando la pantalla de control de instrumento:

○ Husillo:	n.º	LCP
○ velocidad de rotor:	rpm	60
○ modo de medición		mPa.s

20 2.3. En un cilindro de medición, verter 20 ml de muestra. Verter esta muestra en el adaptador de tubo de baja viscosidad. Colocar el tubo en el cuello / baño. Dejar que la muestra alcance la temperatura de $23^{\circ}\text{C} (\pm 1)$.

2.4. Colocar el husillo en la muestra (con cuidado de eliminar todas las burbujas de aire) y conectarlo al viscosímetro. Tener cuidado al conectar el husillo.

25 2.5. Comprobar que el husillo está sumergido hasta la profundidad correcta y que las burbujas de nivelación del viscosímetro están centradas: ajustar si es necesario.

2.6. Encender el motor del viscosímetro y el cronómetro al mismo tiempo. Esperar 20 segundos y después leer el valor de viscosidad y el par de torsión directamente de la pantalla de instrumento.

3. Resultados.

30 El valor de viscosidad de Haake se expresa en mPa.s. El valor está directamente disponible de la pantalla de instrumento.

4. Precisión de la determinación.

$\pm 10\%$

El contenido en sólido seco se mide usando el siguiente protocolo:

1. Equipos.

35 1.1. Horno de circulación de aire.

1.2. Balanza analítica (precisión: 1 mg)

1.3. Material de vidrio de laboratorio habitual.

2. Procedimiento

Cada determinación debe hacerse dos veces.

5 2.1. Pesarse un recipiente de vidrio plano limpio (aproximadamente 10 cm de diámetro) y anotar el peso (P1).

2.2. Pesarse de 1 a 2 g de muestra en el recipiente; anotar el peso (P2).

2.3. Poner el recipiente en el horno a 150°C. Dejar que se evapore el disolvente durante 30 minutos.

2.4. Sacar el recipiente del horno y dejarlo enfriar en un desecador durante 15 minutos.

2.5. Pesarse el recipiente con el material sólido (P3).

10 3. Resultados.

Los resultados se expresan como % de contenido en sólido:

$$(P3 - P1) / (P2 - P1) \times 100\% \text{ de sólidos}$$

donde (P3 - P1) = cantidad de material seco en g.

(P2 - P1) = cantidad de muestra en g.

15 4. Precisión de la determinación.

±1% (relativo)

Cuando la composición de la invención tiene propiedades dentro de estos intervalos, la estabilidad de almacenamiento, manipulación y facilidad de aplicación tal como para permitir pulverizar el agente antiincrustante a la pared del reactor son especialmente buenas.

20 Pueden estar presentes otros materiales. Por ejemplo uno o más de antioxidantes, agentes quelantes, agentes antiespumantes, agentes de reducción de tensión superficial, estabilizadores y reguladores del pH. Se comentan en más detalle a continuación en el presente documento. Se apreciará que puede seleccionarse ninguno, uno o más de un material de cada grupo en cualquier combinación compatible.

25 La composición antiincrustante puede ser susceptible a la oxidación. La oxidación puede conferir un color indeseable al producto resultante. Con el fin de reducir la oxidación, la composición de la invención puede prepararse y almacenarse a concentraciones bajas de oxígeno molecular. Por ejemplo la composición puede prepararse y almacenarse bajo nitrógeno. La oxidación también puede reducirse mediante la adición de un antioxidante. Preferiblemente, la cantidad de antioxidante se selecciona de tal manera que el color final del producto no cambia cuando se expone al aire durante al menos 30 minutos. Sin embargo el antioxidante no es esencial. En ausencia del
30 antioxidante la composición de la invención tiende a ser una emulsión azul lechosa y en presencia del antioxidante tiende a ser una emulsión verde lechosa. Aunque la composición puede usarse en ausencia del antioxidante, puede preferirse usar antioxidante ya que esto puede reducir adicionalmente la aparición de material de recubrimiento de color oscuro presente en el polímero de PVC blanco cuando se desprende el recubrimiento del reactor. La unión mejorada del agente antiincrustante a la pared del reactor, cuando se usa con el aglutinante poliacrílico, también
35 reduce la aparición de desprendimiento de recubrimiento antiincrustante de la pared del reactor y contaminación del polímero de PVC blanco con cualquier material coloreado reduciendo así la necesidad de uso del antioxidante.

En algunas realizaciones de la invención pueden estar presentes agentes quelantes tales como EDTA y estos también pueden servir para potenciar la estabilidad del color.

40 En algunas realizaciones de la invención están presentes agentes antiespumantes. Los expertos en la técnica no tendrán dificultades en seleccionar agentes antiespumantes adecuados. Un ejemplo de un agente antiespumante adecuado es etanol. Los expertos no tendrán dificultades en seleccionar otros agentes antiespumantes adecuados.

En algunas realizaciones de la invención pueden estar presentes estabilizadores. Además de materiales que estabilizan la composición frente a la oxidación y el cambio de color pueden estar presentes otros estabilizadores. A modo de ejemplo no limitativo pueden incluir estabilizadores en almacenamiento eficaces para reducir la sedimentación o separación de fases o estabilizadores de congelación-descongelación. Los ejemplos de estabilizadores incluyen gomas xantanas, Nansa (es decir ácidos alquilbencenosulfónicos y sales), alcoholes tales como metanol e isopropanol, y poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado "PVA". Se encontró que formulaciones preparadas con polímero de estireno con acrilato de butilo tales como Acronal 290D proporcionaban formulaciones estables en almacenamiento especialmente buenas junto con los materiales antiincrustantes.

Esta composición puede estar en una forma envasada donde todos los ingredientes están mezclados entre sí o en forma de envases múltiples, por ejemplo forma de dos envases, en las que el aglutinante está en un primer envase y los demás ingredientes están en un segundo envase. Las formas de dos envases son especialmente útiles para composiciones con estabilidad en almacenamiento limitada.

Aunque se ha usado PVA, término abarca poli(acetato de vinilo) y poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, como un agente antiincrustante y puede usarse en la composición de la invención, no es especialmente preferido ya que se ha encontrado sorprendentemente que a menudo reduce la adherencia a las paredes del reactor. Además, la preparación de una disolución de PVA requiere calentar agua para disolver el sólido de PVA y aumenta el tiempo y el coste de fabricación mientras que el (co)polímero de poli(acrilato) preferido puede usarse "tal cual". Cuando está presente PVA normalmente comprenderá menos del 10% en peso de la composición, tal como menos del 5% en peso, por ejemplo menos del 2% en peso, tal como menos del 1% en peso, tal como menos de aproximadamente el 0,5% en peso de PVA, por ejemplo el 0,4% en peso, tal como el 0,3% en peso o el 0,2% en peso o menos. En algunas realizaciones la composición antiincrustante está sustancialmente libre de PVA. Sin embargo debe entenderse claramente que se prefiere un contenido bajo o nulo en PVA sólo en la composición antiincrustante. La polimerización de VCM se emprende generalmente en presencia de PVA como agente de suspensión tanto primario como secundario pero la polimerización tiene lugar. Tal como se explica a continuación en el presente documento la aplicación de la composición de la invención a superficies tiene lugar antes de emprenderse la polimerización y antes de introducir VCM y PVA acompañante en el reactor.

Según la invención se proporciona una composición según la reivindicación 1.

Esta composición puede estar en una forma envasada donde todos los ingredientes están mezclados entre sí o en forma de envases múltiples, por ejemplo forma de dos envases, en las que el polímero de acrilato está en un primer envase y otros componentes seleccionados de b)(i) y b)(ii) están en un segundo envase.

Los expertos tendrán pocas dificultades en elaborar métodos de producción de la composición de la invención. Por ejemplo, según la invención, se proporciona un método según la reivindicación 9.

En realizaciones preferidas se añade un antioxidante a la disolución antes de la adición del (co)polímero de poli(éster de acrilato). Otros componentes tales como agentes antiincrustantes pueden añadirse antes o después del (co)polímero de poli(éster de acrilato).

Generalmente el (co)polímero de poli(éster de acrilato) comprenderá el 0,5-10% en peso de la composición antiincrustante.

La composición de la invención se aplica a las superficies del reactor antes de una reacción de polimerización. La manera precisa de aplicación no es esencial para la invención y puede ser, por ejemplo, mediante pulverización, pintura o inundación. En algunas realizaciones de la invención se emprende la aplicación en presencia de vapor. En algunas realizaciones de la invención la composición de la invención se somete a una etapa de secado pero ni el vapor ni el secado son esenciales. La cantidad del producto de recubrimiento que va a emplearse no es demasiado crítica, aunque el recubrimiento no debe ser demasiado pesado (para evitar cualquier posibilidad de estropear el polímero) ni tan ligero que no se alcance una supresión eficaz de la acumulación; obviamente tales límites variarán considerablemente según diversos factores (por ejemplo la tendencia de la fórmula de polimerización a producir formación de acumulación en un grado menor o mayor, particularmente en cuanto al iniciador empleado, y la calidad de las superficies del reactor). En general, es normal aplicar un volumen de producto de recubrimiento (por ejemplo mediante pulverización, pintura o inundación, normalmente mediante pulverización en operaciones a gran escala) de concentración apropiada, volumen que es suficiente para recubrir uniformemente las superficies internas del reactor; esto por supuesto variará según el tamaño del reactor. Se ha encontrado conveniente aplicar una dispersión de concentración baja a moderada a las superficies del reactor y aplicar tan poco como sea posible de manera simultánea a lograr una cobertura de superficie aceptable y un peso de recubrimiento eficaz apropiado para el reactor/la fórmula de polimerización empleados; la eficiencia de los equipos de aplicación (normalmente un aparato de pulverización) determinará por supuesto en cierto grado la cantidad mínima de dispersión que puede emplearse. (También debe apreciarse que la cantidad del producto de recubrimiento realmente aplicada puede ser mayor que la que permanece finalmente sobre las superficies del reactor debido a pérdidas producidas, por ejemplo, mediante drenaje).

En otras realizaciones de la invención los componentes se mantienen separados. En una primera etapa se aplica una disolución o suspensión del copolímero de poli(éster de acrilato) a las paredes del reactor, por ejemplo tal como se describió anteriormente en el presente documento. Se permite que este material se drene o se seque. Posteriormente puede aplicarse una composición antiincrustante convencional por ejemplo tal como se describe en los documentos WO97 08 210 o EP 0 052 421 por ejemplo tal como se describió anteriormente en el presente documento y se permite que se drene o se seque.

La composición de la invención produce un recubrimiento antiincrustante de manera tenazmente adherente sobre superficies tratadas. En muchos casos el recubrimiento conservará sus propiedades antiincrustantes a lo largo de varios, tales como 3 o más, 4 o más, o 5 o más, o 6 o más, tales como 10, procedimientos de polimerización de VCM.

La composición de la invención también puede usarse para otras funcionalidades tales como un agente anticorrosión o como un producto ignífugo. Normalmente, los reactores más antiguos pueden presentar una combinación de incrustación de polímero y corrosión. La composición de la invención comprende preferiblemente la combinación del condensado, un antioxidante, agente quelante de metales y el acrilato. Sin desear limitarse a esta teoría, se cree que el condensado limita la velocidad de corrosión mediante la eliminación de radicales altamente oxidantes, el antioxidante puede disminuir el estado de oxidación de centros de metales activos de manera redox, el agente quelante de metales se une a los metales y los hace menos activos de manera redox y el acrilato facilitará la formación de una película protectora. Además, los componentes tienen diferentes propiedades químicas tales como dependencia de pH (pKa) y solubilidad en agua pero se ha encontrado sorprendentemente que controlando cuidadosamente el pH, el orden de adición y disminuyendo la cantidad de PVA (durante la preparación del agente antiincrustante) es posible formar una disolución estable.

La composición de la invención se usa preferiblemente para prevenir la corrosión o incrustación en reacciones de polimerización pero también puede usarse para una amplia gama de otras aplicaciones; por ejemplo, recubrimientos para proteger superficies subacuáticas de barcos.

El procedimiento para la polimerización puede ser cualquier procedimiento de fabricación para la polimerización de un monómero vinílico. Los procedimientos adecuados pueden incluir procedimientos para la fabricación de policloropreno, poliestireno en suspensión y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliestireno de alto impacto, poliestireno expandido (EPS), copolímeros de estireno-acrilonitrilo, metacrilato de metilo-butadieno-estireno, caucho de nitrilo-butadieno, poliestireno, polibutadieno, poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), copolímeros de acetato de vinilo, es decir, "VAM", y copolímeros de acetato de vinilo / cloruro de vinilo. Se prefieren procedimientos para la fabricación de policloropreno, poliestireno en suspensión y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

Condiciones de reacción de polimerización adecuadas son preferiblemente aquellos procedimientos en los que la temperatura de reacción es de desde 40 hasta 200°C. Se prefieren más temperaturas de desde 40 hasta 100°C.

Procedimientos adecuados son procedimientos continuos o discontinuos. Se prefieren procedimientos discontinuos.

El intervalo de pH de polimerización puede ser de desde pH 2 hasta 14. El pH de reacción preferido es de menos de 8.

La polimerización es mediante cualquier número de métodos de polimerización por radicales libres, por ejemplo, polimerización en masa, disolución, gel, suspensión o emulsión. Se prefiere la suspensión.

El/los monómero(s) vinílico(s) puede(n) seleccionarse de estireno, etileno, propileno, butadieno, isopreno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, tetrafluoroetileno, cloruro de vinilideno, ácido vinilsulfónico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, vinil metil éter, vinilciclohexano, acroleína, sulfuro de vinilbutilo, vinil etil cetona, vinilpiridina, acetato de alilo, alcohol alílico, alilamina, ácido maleico, anhídrido maleico.

El procedimiento para la polimerización de monómero polimerizable es lo más preferiblemente un procedimiento para la polimerización de cloruro de vinilo. Por "polimerización de cloruro de vinilo" quiere decirse la homopolimerización de cloruro de vinilo, la copolimerización de cloruro de vinilo con uno o más comonómeros copolimerizables con el mismo, o la polimerización de cloruro de vinilo en presencia de polímeros preformados (opcionalmente en presencia de agentes de injerto) para formar polímeros de cloruro de vinilo de tipo injerto. Los ejemplos de comonómeros (copolimerizables con cloruro de vinilo) incluyen ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo, ésteres acrílicos tales como acrilato de metilo y metacrilato de butilo, nitrilos acrílicos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, diésteres insaturados tales como maleato de dietilo, ésteres de alilo tales como acetato de alilo, alfa-olefinas tales como etileno y propileno, vinil éteres y compuestos de estireno. Los ejemplos de polímeros preformados para formar polímeros de cloruro de vinilo de tipo injerto incluyen polímeros de éster acrílico tales como poli(acrilato de n-butilo), homo y copolímeros de metacrilato de metilo, poli(acrilato de 2-etilhexilo), y copolímeros de olefina/éster vinílico tales como copolímeros de etileno/acetato de vinilo. Es preferible aplicar la invención a la

producción de polímeros que contienen al menos el 50% molar y más particularmente al menos el 80% molar, de unidades derivadas de cloruro de vinilo.

El procedimiento de la invención es particularmente útil cuando se aplica a la producción de copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo que contienen el 3-20% molar de unidades de acetato de vinilo, ya que en cualquier caso a menudo es extremadamente difícil, cuando se usan supresores de la acumulación conocidos, obtener un procedimiento sistemáticamente libre de acumulación para producir tales copolímeros.

Puede usarse cualquier agente de suspensión adecuado para la polimerización en suspensión acuosa según la invención. Con respecto a la polimerización de cloruro de vinilo, agentes de suspensión particularmente preferidos son poli(acetatos de vinilo) de diversos grados de hidrólisis y ésteres celulósicos solubles en agua. Estos agentes de suspensión pueden usarse junto con agentes de suspensión secundarios si se desea. La cantidad empleada puede variar ampliamente y está generalmente entre el 0,05 y el 1,5% en peso calculado con respecto al cloruro de vinilo usado.

Puede usarse cualquier iniciador de polimerización por radicales libres adecuado que es soluble en monómeros para la polimerización en suspensión acuosa. Con respecto a la polimerización de cloruro de vinilo, los ejemplos particulares incluyen compuestos peróxido tales como peróxido de di-butilo terciario, peróxido de lauroilo y acetil-ciclohexilo, peróxido de sulfonilo, compuestos de azo tales como azo-bis-isobutironitrilo y 2,2'-azo-bis-2,4-dimetilvaleronitrilo. Iniciadores de polimerización por radicales libres solubles en monómeros que son particularmente adecuados para su uso en la polimerización de cloruro de vinilo son los peroxidicarbonatos de dialquilo (el término "alquilo" incluye "cicloalquilo") cuyos radicales alquilo contienen hasta 20 átomos de carbono, tales como peroxidicarbonato de dietilo, peroxidicarbonato de di-isopropilo, peroxidicarbonato de dicetilo, y peroxidicarbonato de bis(4-terc-butil-ciclohexilo), y compuestos de azo tales como 2,2'-azo-bis-2,4-dimetilvaleronitrilo y azo-bis-isobutironitrilo. Estos iniciadores pueden usarse en cantidades convencionales, en general de desde el 0,01 hasta el 1% en peso calculado con respecto a cloruro de vinilo.

Las condiciones de operación para la polimerización según la presente invención pueden ser las usadas de manera habitual para la polimerización relevante. Por ejemplo, para la polimerización de cloruro de vinilo la temperatura de polimerización está generalmente en el intervalo de 40°C a 80°C y la presión está generalmente por debajo de 20 kg/cm².

Tal como se usa en el presente documento

"Monómero vinílico" significa un monómero que contiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono polimerizables.

"Prevención" significa tanto prevenir como inhibir.

"Incrustación" significa polimerización no deseada de tal manera que el polímero precipita sobre las paredes del reactor o se incrusta en equipos de procedimiento llevando a requerir el apagado y la limpieza de los equipos para la eliminación del incrustante polimérico.

Incrustación también puede incluir otros tipos de polimerización no deseada tal como formación de tipo "palomitas de maíz". En la producción de una olefina, un polímero denominado de tipo palomitas de maíz con una estructura porosa tridimensional se produce de manera accidental y no infrecuentemente en el aparato debido a la polimerización de la olefina en la etapa de refinamiento y recuperación o en la etapa de recuperación del monómero no alterado tras la terminación de la polimerización. Este polímero de tipo palomitas de maíz se produce tanto en la fase gaseosa como en la fase líquida. El polímero de tipo palomitas de maíz es propenso a formar "semillas" que pueden seguir propagándose. Por tanto, el polímero de tipo palomitas de maíz se adhiere y ensucia el intercambiador de calor, la torre de destilación y las tuberías instaladas dentro del sistema para el refinamiento y la recuperación de la olefina producida y deteriora la eficacia de la operación de refinamiento. A menudo atasca el aparato y sus tuberías. En un caso extremo, la presión mecánica generada durante la propagación del polímero puede deformar y fracturar el aparato. La razón para la rápida propagación del polímero de tipo palomitas de maíz es que, a medida que crece el polímero, se forman de nuevo sitios radicalmente activos dentro del polímero y el polímero consigue crecimiento a partir de los sitios radicalmente activos recién formados.

Ahora se comentarán realizaciones particulares de la invención a modo de referencia no limitativa a los ejemplos.

Ejemplo 1

a) Se prepararon 33,3 g de una disolución acuosa alcalina con un contenido en sólidos del 20% en peso y un pH de 13 del agente antiincrustante (policondensado) a partir de la reacción de 1-naftol y formaldehído tal como se describió en el ejemplo de preparación 1 anteriormente para dar una disolución de color verde oscuro.

b) Se diluyó copolímero de poli(éster acrílico) (Acronal 290D de BASF suministrado como una dispersión acuosa con un contenido en sólidos del 49 - 51% en peso) con agua desde el 50% hasta una disolución al 2% en peso y se añadieron 33,3 g de la disolución al 2% en peso a 33,3 g de la mezcla de la etapa (a). La mezcla formó una emulsión lechosa.

5 c) Se disolvió PVA en polvo (del 99% de hidrólisis) en agua a 90°C durante 2 horas para dar una disolución al 2,7% en peso y se permitió que se enfriara hasta temperatura ambiente. Entonces se añadió la disolución de PVA (33,3 g) a la mezcla de etapa (b).

Para minimizar la presencia de oxígeno se realizaron las reacciones bajo nitrógeno. Composición del ejemplo 1:

Policondensado al 6,6% en peso, Acronal 290D al 0,67% en peso, PVA al 0,9% en peso.

10 **Ejemplo 2**

Se repitió el ejemplo 1 pero sin la adición de PVA. Se llevó la disolución hasta un total de 100 g añadiendo agua adicional.

Composición del ejemplo 2:

Policondensado al 6,6% en peso, Acronal 290D al 0,67% en peso.

15 **Ejemplo 3 (comparativo)**

Se repitió el ejemplo 1 pero sin la adición de: PVA o Acronal.

Composición del ejemplo 3:

Policondensado al 6,6% en peso.

Ejemplo 4 (comparativo)

20 Se repitió el ejemplo 1 pero sin la adición de Acronal.

Se llevó la disolución hasta un total de 100 g añadiendo agua adicional.

Composición del ejemplo 4:

Policondensado al 6,6% en peso, PVA al 0,9% en peso.

Procedimiento de pruebas de rendimiento del agente antiincrustante.

25 Se recubrieron los agentes antiincrustantes sobre una placa de acero inoxidable representativa de la superficie interior de un reactor. Se obtuvo un recubrimiento uniforme con buena adhesión a las superficies mostrada mediante una falta de material que discurría hacia abajo por la placa.

Entonces se colocaron las placas recubiertas con el agente antiincrustante dentro del reactor contra la pared del reactor.

30 Entonces se realizó la polimerización de cloruro de vinilo en suspensión acuosa en el reactor. Tras la terminación de la polimerización se ventiló el reactor y se descargó la suspensión espesa de polímero. Entonces se retiraron las placas metálicas del reactor y se inspeccionaron para detectar cualquier acumulación de polímero de PVC y volvieron a colocarse en el reactor (tras haberse lavado el reactor con agua). Se determinó el % de cobertura del agente antiincrustante y el % de cobertura de acumulación de PVC mediante valoración visual.

35 Entonces se comenzó una 2ª reacción de polimerización. Por tanto, se realizaron un total de hasta 5 polimerizaciones y se realizaron las siguientes mediciones.

Resultados

Tabla 1: Retención del agente antiincrustante tras 5 polimerizaciones repetidas

Ejemplo	% de cobertura del agente antiincrustante				
	Polimerización 1	Polimerización 2	Polimerización 3	Polimerización 4	Polimerización 5
1	100	60	50	40	40
2	100	90	90	90	90
3	90	40	20	10	5
4	80	50	40	30	30

Tabla 2: Acumulación de PVC sobre placas tras 5 polimerizaciones repetidas

Ejemplo	% de cobertura de acumulación de PVC				
	Polimerización 1	Polimerización 2	Polimerización 3	Polimerización 4	Polimerización 5
1	0	5	5	20	50
2	0	0	0	0	0
3	5	10	20	50	55
4	0	5	10	45	50

5 A partir de estos resultados queda claro que la composición de la invención es notablemente mejor que las composiciones de la técnica anterior en las que está ausente el poli(éster de acrilato). Además, los resultados demuestran que el aglutinante de poliacrilato funciona mejor en ausencia de PVA. Esta diferencia es comercialmente deseable ya que aumenta la disponibilidad de los reactores no sólo mediante el tiempo que se tarda en añadir la composición antiincrustante al reactor sino también el tiempo que tiene que dejarse reposar el reactor para permitir que se drene el exceso de la composición antiincrustante. Esto puede ser una reducción del orden del 2-5% en el tiempo de ciclo del reactor por lote, por ejemplo ahorrando 7 - 10 min por 360 min de tiempo de ciclo del reactor.

10 Esto también puede llevar a un aumento global en la productividad Por ejemplo la productividad en cuanto al tiempo de parada cuando el reactor no está fuera de servicio para el nuevo recubrimiento de antiincrustante, drenaje de antiincrustante y limpieza del reactor puede ser mayor del 90% para una serie de, por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más lotes de polimerización consecutivos.

15 Además se encuentra que el PVC obtenido usando la composición de la invención es más blanco mediante el método de índice amarillo de B* que el PVC obtenido polimerizando VCM en reactores tratados con composiciones antiincrustantes de la técnica anterior. La blancura del color de PVC medida mediante el método de índice amarillo de B* para la torta húmeda de PVC se reduce normalmente en un 50% y también puede mejorar el color del agua de desecho.

20 Además, se ha encontrado que la presencia del (co)polímero de poliacrilato aumenta la estabilidad frente a la presencia de oxígeno (es decir una tasa reducida de cambio de color a una disolución de color azul oscuro normalmente observada con condensado de 1-naftol y formaldehído). Esto proporciona a su vez una contribución adicional al beneficio de blancura mejorada en el polímero de PVC blanco secado y hace que el procedimiento sea menos sensible durante el envasado o embotellado de la composición de antiincrustación. También se han sometido a prueba otros copolímeros de acrilato usando los métodos tal como anteriormente. Se encontró que Acronal A378, un copolímero con acrilonitrilo y acrilato de butilo, también mejoraba la retención del agente antiincrustante sobre la pared del reactor y reducía la acumulación de PVC.

25

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

a) al menos un aglutinante de (co)polímero de poliacrilato, y

b) al menos uno de:

- 5 (i) un producto de condensación formado mediante la reacción de un 1-naftol eficaz y formaldehído; y
- (ii) un producto basado en moléculas nafténicas sustituidas con compuestos de azufre en al menos una posición de la estructura aromática.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que la composición está sustancialmente libre de poli(acetato de vinilo) y poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, o en la que la composición comprende poli(acetato de vinilo) o poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado y la cantidad del poli(acetato de vinilo) o el poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado en la composición es de menos del 2% en peso, y preferiblemente menos del 1% en peso.

3. Uso de una composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en la prevención de la incrustación en reactores para la polimerización de monómeros polimerizables.

4. Uso de una composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 como agente anticorrosión.

15 5. Composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en la que el aglutinante es un (co)polímero de poli(éster acrílico) seleccionado del grupo que consiste en polímero de éster butílico de ácido 2-propenoico con etenilbenceno, polímero de éster butílico de ácido acrílico con estireno; polímero de etenilbenceno con 2-propenoato de butilo; polímero de estireno con acrilato de butilo; copolímero de behenato de behenilo-acrilato de butilo-estireno; copolímero de acrilato de butilo-estireno; polímero de acrilato de butilo-estireno; poli(acrilato de butilo-estireno); copolímero de estireno-acrilato de butilo; polímero de estireno-acrilato de butilo; copolímero de estireno-acrilato de n-butilo; polímero de estireno-acrilato de n-butilo; copolímero de acrilato de n-butilo-estireno; polímero de ácido 2-propenoico con 2-propenoato de butilo y 2-propenonitrilo; polímero de ácido acrílico con acrilonitrilo y acrilato de butilo; polímero de 2-propenonitrilo con 2-propenoato de butilo y ácido 2-propenoico; polímero de éster butílico de ácido 2-propenoico con 2-propenonitrilo y ácido 2-propenoico; polímero de éster butílico de ácido acrílico con ácido acrílico y acrilonitrilo; polímero de acrilonitrilo con ácido acrílico y acrilato de butilo; copolímero de ácido acrílico-acrilonitrilo-acrilato de butilo; polímero de ácido acrílico-acrilonitrilo-acrilato de butilo; copolímero de ácido acrílico-acrilato de butilo-acrilonitrilo; copolímero de acrilato de butilo-acrilonitrilo-ácido acrílico; polímero de acrilato de butilo-acrilonitrilo-ácido acrílico; éster hidroxipropílico de ácido acrílico, éster hidroxietílico de ácido acrílico; copolímeros de acrilatos/hidroxiésteres de acrilatos, y copolímeros de acrilatos/VA.

30 6. Método de polimerización de monómeros polimerizables en el que la polimerización se lleva a cabo en un reactor de polimerización que tiene recubierto sobre superficies internas del mismo un agente antiincrustante según la reivindicación 1 o la reivindicación 2.

7. Método de aplicación de un recubrimiento antiincrustante a un reactor para polimerizar monómeros, que comprende las etapas de:

35 i) aplicar una dispersión o disolución acuosa de al menos un (co)polímero de poliacrilato a una pared del reactor; y

ii) aplicar un recubrimiento de una composición antiincrustante que comprende al menos uno de:

(a) un producto de condensación formado mediante la reacción de un 1-naftol eficaz y formaldehído; y

40 (b) un producto basado en moléculas nafténicas sustituidas con compuestos de azufre en al menos una posición de la estructura aromática;

a la pared del reactor recubierta.

8. Método según la reivindicación 7 realizado en ausencia tanto de poli(acetato de vinilo) como de poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado.

45 9. Método de producción de una composición antiincrustante según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 que comprende las etapas de:

a) proporcionar una disolución o dispersión en agua de al menos uno de:

- (i) un producto de condensación formado mediante la reacción de 1-naftol y formaldehído; y
- (ii) un producto basado en moléculas nafténicas sustituidas con compuestos de azufre en al menos una posición de la estructura aromática; y

5 b) añadir un aglutinante mientras que;

c) opcionalmente se mantiene el pH de la mezcla por encima de pH 9.

10. Poli(cloruro de vinilo) que comprende una composición según la reivindicación 1.