

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72
BOGOTÁ 8, COLO

WEB SITE: www.cavelier-abogados.com
E-MAIL: cavelier@cavelier.com

TELEFONO: (57) (1) 347-3611
10-4995

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación: 01610486 00000002

Fecha (VCS): 2001-10-16 16:30:53

Trámite: 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Folios: 156

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Referencia : Expediente No. 01.060.486
Solicitante : ATOFINA y ATOFINA CHEMICAL, INC.
Asunto : Solicitud de patente para: "PROCESO
MEJORADO PARA LA FABRICACIÓN DE CLORURO
POLIVINILICO IR 6329 NP)"
Fecha de la solicitud : 25 de julio de 2001

TRAMITE:02 - EVENTO:01 - ACTUACION:444

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante en el asunto antes identificado, me refiero al oficio número 2418, notificado por fijación en lista del 30 de agosto de 2001.

2. Mediante el oficio número 2418 se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Atiendo a las observaciones de la manera siguiente:

2.1. Copias Certificadas. Presento con este escrito las copias certificadas de las solicitudes de patente estadounidenses número 60/220,752 y 09/902,956 del 26 de julio de 2000 y el 11 de julio de 2001 y la copia certificada de la solicitud de patente francesa número 00.13497 del 20 de octubre de 2000 junto con sus respectivas traducciones de su descripción y sus reivindicaciones y carátulas, en las cuales se basa la reivindicación de la prioridad.

En cuanto al número del documento de prioridad presentado el 11 de julio de 2001 que aparece como desconocido en el petitorio, me permito informarle que el número correspondiente a dicha prioridad es el 09/902,956.

2.2.Documento de cesión del derecho a la patente. Presento junto con este escrito los documentos de cesión de los inventores al solicitante debidamente legalizados, junto con sus traducciones.

3. Puesto que se han atendido a cabalidad las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente, atentamente solicito que se continúe su tramitación.

Bogotá, 16 OCT. 2001
Señora Jefe,

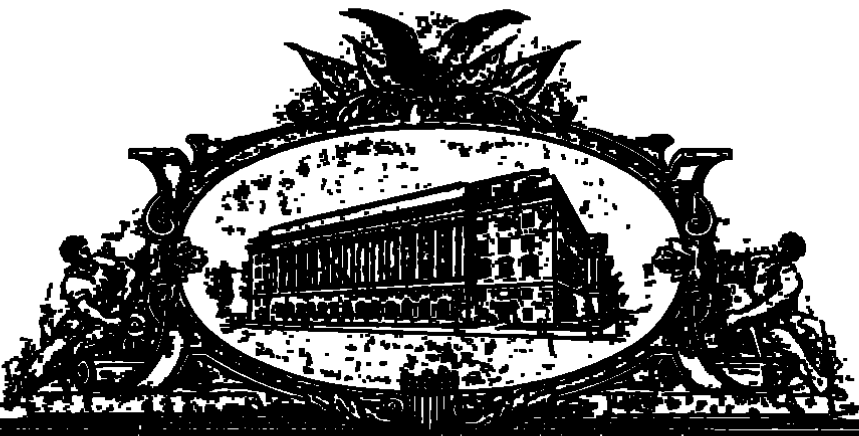


EMILIO FERRERO
T.P.A. No. 31.929

WCA
COLO 12862-801-001-8
JJC-ID-4

578

PA 440557



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME;

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

August 03, 2001

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/220,752✓

FILING DATE: July 26, 2000



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

M. K. Hawkins

**M. K. HAWKINS
Certifying Officer**

07-27-00

58

A/prov

1c220752.072
07/26/00
U.S. PTOPlease type a plus sign (+) inside this box → ☒PTO/SB/16 (12-97)
Approved for use through 1/31/99 OMB 0851-0007
Patent and Trademark Office, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a
valid OMB control number.**PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET**

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53 (c).

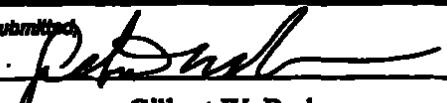
1c220752.072
07/26/00
U.S. PTO

60/220752

INVENTOR(S)				
Given Name (first and middle (if any))	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)		
Kenneth	Malone	Haverford, PA		
Martin	Nosowitz	Berwyn, PA		
Michael	Mendolia	Philadelphia, PA		
☒ Additional inventors are being named on the <u>1</u> separately numbered sheets attached hereto				
TITLE OF THE INVENTION (200 characters max) IMPROVED PROCESS FOR MANUFACTURE OF POLYVINYL CHLORIDE				
Direct all correspondence to: CORRESPONDENCE ADDRESS				
☐ Customer Number		Place Customer Number Bar Code Label here		
OR Type Customer Number here				
☒ Firm or Individual Name	Gilbert W. Rudman, ATOFINA Chemicals, Inc.			
Address	Patent Department - 26th Floor			
Address	2000 Market Street			
City	Philadelphia	State	PA	ZIP 19103
Country	U.S.A.	Telephone	(215) 419-7636	Fax (215) 419-7075
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)				
☒ Specification Number of Pages	11	☐ Small Entity Statement		
☐ Drawing(s) Number of Sheets		☒ Other (specify)	1 claim; and 1 page of Abstract	
METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT (check one)				
☐ A check or money order is enclosed to cover the filing fees				FILING FEE AMOUNT (\$)
☒ The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees or credit any overpayment to Deposit Account Number: 01-2717				150
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.				
☒ No.				
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:				

Respectfully submitted,

SIGNATURE



Date

7/26/00

TYPED or PRINTED NAME Gilbert W. Rudman

REGISTRATION NO.

27,589

TELEPHONE (215) 419-7636

(if appropriate)

Docket Number:

IR 3629

USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 0.2 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Chief Information Officer, Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Box Provisional Application, Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.

59 ~~62~~

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET
Additional Page

+

PTOISB/16 (12-87)
Approved for use through 12/31/95. OMB 0591-0037
Patent and Trademark Office, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1996, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a
valid OMB control number.

Decklet Number		IR 3629	Type a plus sign (+) inside this box →	+
INVENTOR(S)/APPLICANT(S)				
Given Name (first and middle if any)	Family or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)		
Peter	Callais	Collegeville, PA		
Barbara	Stainbrook	Collegeville, PA		
Jianfeng	Lou	King of Prussia, PA		

Number 1 of 1

+

60220752-072600

60 63

IMPROVED PROCESS FOR MANUFACTURE OF POLYVINYL CHLORIDE
IR3629

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention

This invention relates to a process for producing polymeric, esp., polyvinyl chloride and PVDF, products with improved color, the process utilizing combinations of alkylated hydroxylamine shortstopper with certain organic peroxides.

Description of the Prior Art

In the manufacture of polyvinyl chloride, it is important commercially to obtain the best yield and quality at the lowest cost. Both initiator and shortstop can be significant factors. Ideally, PVC should be produced with effective, cheap, non-toxic, non-yellowing shortstopper and initiator.

Di 2-ethylhexylperoxydicarbonate and di(sec-butyl)peroxydicarbonate (marketed and designated as Lup 223 and Lup 225 respectively) are inexpensive initiators which works well but produces PVC with poor color.

Present commercially used shortstoppers (bisphenol A, α -methyl styrene (AMS), etc.) all have some drawback: poor water solubility, slow to stop polymerization, toxicity/handling issues.

N,N-diethylhydroxylamine (DEHA), a representative hydroxylamine compound, has been used in PVC production as a vinyl chloride stabilizer, as a "killer" to stop runaway reactions, as an antiscaleant, and when added prior to initiation at low levels, to modify PVC density (sometimes referred to as "stunning" the initiator) or to prevent unwanted polymerization during the "warm-up" period.

60228752.072 00

67-6A

Hydroxylamine compounds are also known in the industry as PVC shortstoppers; however, most tests indicated that DEHA caused yellowing of the polymer.

US Patent 3,222,334, (12/7/65) discloses in the specification that N,N-dialkylhydroxylamines may be used to stop polymerization of vinyl chloride. However, no examples are given, and no advantage is noted. The reference suggested that dialkylhydroxylamines have a "non-toxic and non-discoloring nature", but this is in reference to use with various rubbers, and the distinction may be drawn between non-discoloring and stabilization of color; the former suggests non-involvement in color formation whereas the latter implies an interference in color-producing processes.

World Patent Application WO 98/51714 discloses the use of ethylhydroxylamine as a shortstopping agent for free radical polymerization. However, novelty is claimed through the allegedly "surprising non-volatility" of ethylhydroxylamine, as well as its low corrosivity and water solubility. However this patent, while claiming use for all free radical polymerizations, discusses only emulsion polymerization of rubbers, and all the examples address comparisons related to such processes.

US Patent 4,749,757 includes the use of DEHA (and other polymerization inhibitors) in conjunction with PVA (a suspension agent) to simultaneously increase the density and porosity of PVC by maintaining a low concentration (5-10 ppm preferred) in the reactor. However, DEHA is not disclosed as a shortstopper for PVC.

In JP 02235912, Kanolo et al describe a "reaction product of DEHA, cyclopentadiene, and pyrogallol" which when applied to reactor walls prevents the formation of scale. This relates to a known

62-65

application which exploits the properties of hydroxylamines as part of a coating to impart antiscaling properties to the walls of PVC reactors.

It is also known in the art to use DEHA as a "kill" agent, to halt runaway vinyl chloride polymerization. Due to DEHA's excellent solubility and thus rapid dispersability in water, it is effective in halting vinyl chloride polymerization when, for example, an electrical failure occurs and mechanical stirring ceases.

SUMMARY OF INVENTION

In the present invention, it has been discovered that combinations of alkylated hydroxylamine shortstopper with certain organic peroxides provide excellent polymerization kinetics and a rapid, efficient shortstopping, resulting in high yields of high-quality polymer at low cost.

When vinyl chloride resin derived from the described process is compounded and extruded, the thermal stability and color of the product is found to be improved over resin which has been made with no shortstopper.

Another aspect of this invention relates to improving the color of extruded PVC by adding hydroxylamine to the heat stabilizer.

Another aspect of the invention relates to the process which provides excellent polymerization kinetics and a rapid, efficient shortstopping, resulting in high yields of high-quality polymer at low cost by the use of combinations of alkylated hydroxylamine shortstopper with peroxydicarbonate initiators.

60226752-072600

6366

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

In the manufacture of PVC, a shortstopping agent may be used to stop all radical reactions in the polymerization reactor. These may include some or all of the following: chain extension, cross-linking, initiation, dehydrohalogenation, or uncontrolled polymerization.

Any of these which occur at undesired time or extent will impact negatively on the quality of the polymer, especially by adding color or changing the molecular weight distribution or chain structure.

An additional desirable property of shortstoppers is the destruction of initiator molecules, which may otherwise restart radical processes. Typical shortstopping molecules are AMS, sodium nitrite, bisphenol A, BHT, and other known radical scavengers. Among these, the class of alkylated hydroxylamines has been found to be uniquely suited to the requirements of shortstopping: rapid, efficient scavenging of radicals as well as decomposition of initiator.

In practice, vinyl chloride polymerization is initiated by radicals produced by the decomposition of organic peroxides such as peroxydicarbonates or peroxyesters. It is well known that molecular factors play an important part in the rate at which radicals are generated from these initiators, and in turn the properties of the vinyl chloride polymer depend on this rate.

In the present invention it has been found that shortstopping with certain alkylated hydroxylamine shortstoppers when certain organic peroxides have been used as initiators can provide excellent polymerization kinetics and a rapid, efficient shortstopping, resulting in high yields of high-quality polymer at low cost.

60220752-072600

6487

The hydroxylamines useful in this invention include but are not limited to the structures:



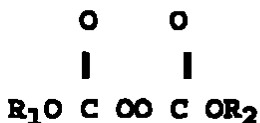
wherein R1, R2, and R3 may be the same or different, and are selected from: H (except not all can be H), C₁-C₁₄ hydrocarbons, where each chain may be branched, unsaturated, or have hydrogen substituted with functional groups such as -OH, -SO₃, benzyl, amino, -SH, keto, carboxyl, and other such functional groups.

R1 and R2 may also be part of a cyclic structure,

such as in piperidinyloxy compounds. Mixtures of any of these with others from this list or with other known PVC shortstoppers such as bisphenol A may also be used to advantage.

The preferred hydroxylamine is N,N-diethylhydroxylamine, due to its water solubility, high efficiency, and commercial availability.

The peroxide initiators useful in the invention are peroxydicarbonates:



wherein R1 and R2 may be carbon chains from C₁-C₁₂, may be the same or different, may be branched or cyclic, and may be of a mixture of two or more initiators where at least one initiator is a peroxydicarbonate and the remaining components are selected from peroxydicarbonates, peroxyesters, acyl peroxides, dialkylperoxides, alkylhydroperoxides, and azo initiators such as AIBN. The preferred peroxydicarbonate initiator to be used with this invention is di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonate.

Specifically, the use of di 2-ethylhexylperoxydicarbonate (designated Lup 223) as polymerization initiator and N,N-diethylhydroxylamine

502207529072600

(DEHA) as shortstopper has been found to provide significant improvement in color and thermal stability of the vinyl chloride polymer.

It is known that alkylhydroxylamines are excellent radical scavengers, making them useful as polymerization "killers" and shortstoppers as well as monomer stabilizers. However, the effect of shortstopping can be significantly enhanced when the initiator is removed by the shortstopper.

In the present invention we have found that both DEHA and dibutylhydroxylamine react with di-ethylhexylperoxydicarbonate to accelerate its destruction. Further, when DEHA is used as a shortstopper for suspension PVC, the whiteness of that PVC is improved as compared with PVC made without shortstopping. It was also found that an excess of DEHA added as shortstop will result in an increase in yellowness of the polymer. This may be due to the nucleophilic nature of the hydroxylamine. Thus the quality of the polymer is dependent on using sufficient hydroxylamine to effect both complete shortstopping and complete removal of residual initiator with no excess to cause discoloration. The correct amount will depend on conditions of polymerization, amount of peroxide initiator used, and the nature of the peroxide.

Another aspect of this invention is the use of hydroxylamines to improve the color of extruded PVC when added as a synergist to the heat stabilizer. In a series of experiments, DEHA was made a component of the compounding formulation added to PVC resin prior to extrusion. The proportion of DEHA was varied from 0 to 60 ppm resin, and the results indicated a synergistic reduction of color when DEHA is present below 60 ppm, especially about 35 ppm. When more than 60 ppm DEHA was added, an antagonism was observed.

50220752 12 00 25

The preferred range is 20-50 PPM.

The polymers which may be made by the process of this invention include but are not limited to polyvinyl chloride, polyvinylidene fluoride, polyvinylfluoride, and PTFE.

5 In a preferred embodiment of the present invention, vinyl chloride is polymerized in a suspension such as is well known to those skilled in the art, using an amount of peroxydicarbonate initiator (or mixture of initiators including
10 peroxydicarbonate and a "fast" perester) optimal to the conditions and reactor, and the suspension is shortstopped by a calculated amount of alkylhydroxylamine, based on an empirical relationship, during pressure drop.

In a more preferred embodiment the peroxide is di-2-ethylhexylperoxydicarbonate, and the alkylhydroxylamine is DEHA, and the amount of DEHA used is about 1:1 mole/mole to the residual peroxide amount. Additionally, about 35 ppm of DEHA should be present in the compounding mixture.

60220752 072600
25 In our experiments the benefit of increased plasticizer uptake due to higher porosity has been noted. However, in this invention, DEHA is always added before initiation. When it is added 1.5 or more hours after initiation, no benefit is seen. This suggests that the function of DEHA is to scavenge alkoxy radicals during the early reaction times and delay initiation.

30 Since (1) our experiments indicate that DEHA is effective in decomposing only peroxydicarbonates, (2) DEHA is known to be effective in scavenging the alkoxy radicals generated by peroxides, and (3) the examples of this invention use peroxyesters or diacylperoxides as initiators, one may conclude that the function of
35 DEHA in this invention is to suppress premature polymerization. Such premature polymerization may be

expected to result in the lower density larger particle size PVC. In the present invention it has been found that shortstopping suspension PVC with DEHA is fast and efficient. When vinyl chloride resin derived from the described process is compounded and extruded, the thermal stability and color of the product is found to be improved over resin which has been made with no shortstopper. In addition, there has been found an optimum region of operation (initiation and shortstopping) in which the thermal stability of the resin is exceptionally good. It is believed that the ability of DEHA to rapidly and completely stop the polymerization and remove radicals and decompose peroxydicarbonate initiator effects higher thermal stability. A synergy between the compounding stabilizer (alkyltin oxide) and use of DEHA appears to exist, which results in better color.

While it is generally accepted that amines cannot be added to PVC without causing degradation during thermal testing, DEHA seems to "violate" this rule of thumb.

The following examples are illustrative of the invention but are not intended to be exhaustive or to limit the invention to the precise form disclosed. Many other variations and modifications are possible in light of the specification and examples.

EXAMPLE 1

A bench-scale reactor operated at about 57°C for 4-6 hours was used to produce a suspension PVC with a KW67 melt viscosity. Varying amounts of initiator were used (selected from t-butylperoxyneodecanoate, di-2-ethylhexylperoxydicarbonate, and 3-hydroxy-1,1 dimethylbutylperoxyneodecanoate) and shortstopping was performed with varying amounts of DEHA, the baseline

5

10

602207528072600

25

30

687

for comparison being no shortstopping, applied at ca. 0.3 atm pressure drop. The PVC resin resulting from the polymerization was compounded with dioctylphthalate(DOP) plasticizer and octyl tin stabilizer. Whiteness Index (WIPP) measurements were taken by ASTM Method E313. Where no shortstopper was used, the reaction was ended at 1 atm pressure drop.

1. Table 1.
Initiator - di-2-ethylhexylperoxydicarbonate

Initial Charge (ppm)	Polym. Time (Min)	DEHA shortstopper used (ppm)	WIPP
600	230	0	35
600	230	100	38
600	215	150	49.2
600	220	175	39.4
600	205	200	44.2
600	205	300	42

The results indicate that the PVC color as measured by WIPP is improved by the use of DEHA as shortstopper, and that the improvement is dependent on the amount of DEHA used. Excess DEHA does not benefit and in fact may reverse the color improvement.

EXAMPLE 2

In another set of polymerization experiments, 3-hydroxy-1,1 dimethylbutylperoxyneodecanoate was used in place of di-2-ethylhexylperoxydicarbonate of example 1 as the initiator. The results in Table 2 indicate that no significant increase in resin whiteness is obtained through the use of DEHA as shortstopper when this initiator is used:

692

Initiator: 3-hydroxy-1,1 dimethylbutyl
peroxyneodecanoate

Initial Charge (ppm)	Polym. Time (Min)	DEHA shortstopper used (ppm)	WIPP
900	170	0	55
700	250	0	51
700	230	500	53
600	I	150	I

I = Results pending.

It can be seen from this table that PVC initiated with this initiator (a peroxyester) has a high degree of whiteness as measured by WIPP and no significant improvement is seen through the use of DEHA as shortstopper.

EXAMPLE 3

In another set of polymerization experiments, t-butylperoxyneodecanoate was used in place of as the initiator. The results in Table 3 indicate that no significant increase in resin whiteness is obtained through the use of DEHA as shortstopper when this initiator is used:

Table 3

Initiator	Initial Charge (ppm)	Polym. Time (Min)	DEHA shortstop per used (ppm)	WIPP
t-butylperoxyneodecanoate	450	300	200	41
	600	255	0	52
	600	245	50	51

60820752.072800

70-73

It can be seen from this table that no increase in PVC resin whiteness is gained by the use of DEHA as a shortstopper.

EXAMPLE 4

In this series of experiments a PVC resin was obtained commercially with no information on previous shortstopping history. The PVC resin was compounded with a commercial formulation and DEHA was added as part of the compounding formulation. For comparison, runs were made with no additive and bisphenol A in the compounding formulation. The PVC/compounding formulation was a bottle formulation and chips were obtained through a Braebender extruder operating at 180°C. Chip yellowness was measured by a Macteth spectrometer.

Additive	Yellowness Index			
	2 Minutes	4 Minutes	6 Minutes	8 Minutes
None	21.7	43.9	81.7	114.3
10 ppm DEHA	22.8	39.5	76.5	111.8
35 ppm DEHA	20.4	39.3	69.7	108.3
60 ppm DEHA	25.9	44.6	79.4	120.3
Bisphenol A	23.1	41.8	67.3	104.0

It can be seen from this table that at 6 minutes, a good representative time for color determination, yellowness is minimized by addition of either 35 ppm DEHA or Bisphenol A.

60220752.072

712A

CLAIMS

1. A process for producing polymeric products improved color and heat stability, wherein the process for the radical polymerization of the monomer utilizes an organic peroxide initiator or blend of initiators including at least one peroxydicarbonate, and the process is shortstopped by an organic hydroxylamine or blend of organic hydroxylamines at some point in the reaction.

60220752.072600

7275

ABSTRACT

This invention relates to a process for producing polymeric, esp., vinyl chloride and PVDF, products with improved color, the process utilizing combination of alkylated hydroxylamine shortstoppers with certain organic peroxides.

W:\LEGAL\PATENT\N371\ONG-CHEN\3629 DERA PVC\DEEC PVC Appl FINAL.upd

60220752.072600

77
73



LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

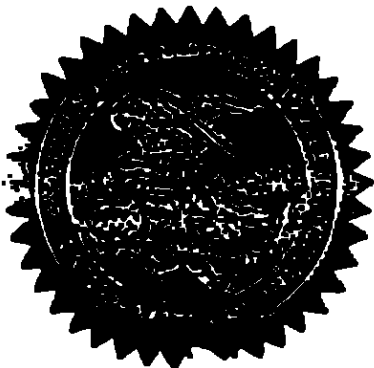
A TODO AQUEL A QUIEN CONCIERNA LO PRESENTE
DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS
Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

Agosto 03, 2001

LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE ADJUNTA A LA MISMA HAY UNA COPIA FIEL DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE LOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA EN LO QUE SIGUE, QUE CUMPLEN LOS REQUISITOS PARA OTORGARLE UNA FECHA DE PRESENTACIÓN BAJO 35 USC 111.

NUMERO DE SOLICITUD: 60/220,752

FECHA DE PRESENTACION: *Julio 26, 2000*



Por la autoridad del

COMISIONADO DE MARCAS Y PATENTES

(aparece firma)

M. K. HAWKINS

OFICIAL CERTIFICADOR

78
74

**PAGINA DE CUBIERTA PARA UNA SOLICITUD TRADICIONAL PARA
PATENTE**

Esta es una petición para presentar una SOLICITUD
PROVISIONAL PARA PATENTE bajo 37 CFR 1.53 (c).

INVENTOR(ES)					
PRIMER NOMBRE (NOMBRE MEDIO)		APELLIDO		RESIDENCIA (CIUDAD Y ESTADO O PAIS EXTRANJERO)	
Kennet Martin Michael		Malone Nosowitz Mendolia		Haverford, PA Berwyn, PA Philadelphia, PA	
☒ Inventores adicionales han sido nombrados en una hoja numerada separadamente como 1 adjuntada aquí					
TITULO DE LA INVENCION (280 caracteres máximo)					
PROCESO MEJORADO PARA LA FABRICACION DE CLORURO DE POLIVINILO					
DIRECCION DE CORRESPONDENCIA					
Dirigir toda la correspondencia a:					
☐ Número de cliente					
0		Número de tipo de cliente aquí		Colocar el número de cliente en código de barras aquí	
☒ Firma o nombre individual		Gilbart W. Rudman, ATOFINA Chemicals, Inc.			
Dirección		Departamento de patentes - piso 26			
Dirección		2000 Market Street			
Ciudad	Filadelfia	Estado	PA	ZIP	10103
País	U.S.A.	Teléfono	(215) 419-7636	Fax	(215) 419-7075
Partes adjuntas de la solicitud (verificar si todas aplican)					

79
75

☒ Número de páginas de la especificación 11
☐ Declaración de pequeña entidad
☐ Número de hojas de dibujo
☒ Otra (especificar): 1 reivindicación y 1 página de resumen
METODO DE PAGO DE LAS TASAS DE PRESENTACION PARA ESTA SOLICITUD PROVISIONAL PARA PATENTE (Chequear 1)
☐ Un cheque u orden de pago adjunto a la cubierta para cubrir las tasas oficiales
☒ El comisionado es aquí autorizado para cargar las tasas de presentación o crédito de cualquier sobrepago a la cuenta de depósito No.: <u>01-2717</u>
☐ Cantidad de la tasa de presentación (\$) 150
La invención fue hecha por una agencia del gobierno de los Estados Unidos o bajo un contrato con una agencia del gobierno de los Estados Unidos
☐ No
☒ Si, el nombre de la agencia del gobierno de los Estados Unidos y el número del contrato con el gobierno son:

Firmado Respetuosamente,

Firma (aparece firma)

Fecha 7/26/00

Nombre en letra clara: Gilbert W. Rudman

No. de registro 27,589 (si es apropiado)

Teléfono (215) 419-7636 Número de Documento: IR 3629

USESE SOLAMENTE PARA PRESENTAR UNA SOLICITUD PROVISIONAL DE PATENTE

80
76

HOJA DE CUBIERTA PARA UNA SOLICITUD PROVISIONAL

PAGINA ADICIONAL

Número de documento	IR 3629	Escriba el signo (+) dentro de la siguiente casilla	+
INVENTOR(ES)/SOLICITANTE(S)			
Primer nombre (primero o nombre medio)	Apellido	Residencia (Ciudad y Estado o país extranjero)	
Peter Barbara Jiangfeng	Callais Stainbrook Lou	Collegeville, PA Collegeville, PA King of prusia	

81
77

PROCESO MEJORADO PARA LA FABRICACION DE CLORURO DE

POLIVINILO

IR3629

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la Invención

La presente invención se relaciona con un proceso para producir productos poliméricos, especiales, de cloruro de polivinilo y PVDF, con color mejorado, el proceso utiliza combinaciones de un detenedor de hidroxilamina alquilatada con ciertos peróxidos orgánicos.

DESCRIPCION DEL ESTADO DE LA TECNICA

En la fabricación de cloruro de polivinilo, es importante comercialmente obtener la mejor producción y calidad al menor costo. Tanto el iniciador como el detenedor pueden ser factores significativos. Idealmente, el PVC debe ser producido con un iniciador y un detenedor efectivo, barato, no tóxico, y no amarillo.

El Di 2-etilhexilperoxidicarbonato y el di(sec-butil)peroxidicarbonato (comercializado y designado como Lup 223 y Lup 225 respectivamente) son iniciadores baratos que trabajan bien pero producen PVC con un color pobre.

Los retenedores usados comercialmente en la actualidad (bisfenol A, α -metil estireno (AMS), etc.) todos tienen inconvenientes: pobre solubilidad en el agua, lentos para detener la polimerización, y presentan toxicidad y problemas de manejo.

La N,N-dietilhidroxilamina (DEHA), un compuesto de hidroxilamida representativo, ha sido usado en la producción de PVC como un estabilizador de cloruro de vinilo, como un "calmador" para detener las reacciones espurias, como un antiescalante, y cuando se agrega antes de la iniciación a bajos niveles, para modificar la densidad del PVC (algunas veces se refiere como "atontar" el iniciador) o para impedir una polimerización no deseada durante el periodo de "calentamiento".

Los compuestos de hidroxilamina también son conocidos en la industria como detenedores de PVC; sin embargo, la mayoría de ensayos indicó que el DEHA causa un amarillamiento del polímero.

La patente Estadounidense 3,222,334, (12/7/65) describe en la especificación que N,N-dialquilhidroxilamina pueden ser usadas para detener la polimerización de cloruro de vinilo. Sin embargo, no se dan ejemplos, y no hay ninguna ventaja anotada. La referencia sugería que las dialquilhidroxilaminas tienen una "naturaleza no tóxica y no descolorante", pero esto es en referencia al uso con varios cauchos, y la distinción puede ser extraída entre la no descolorización y la estabilización del color; lo anterior sugiere que no hay un involucramiento en la formación de color mientras que la última implica una interferencia en el proceso de producción de color.

La solicitud de patente mundial WO 98/51714 describe el uso de etilhidroxilamina como un agente detenedor para la polimerización de radical libre. Sin embargo, la novedad es reivindicada por medio de alegar "no volatilidad sorprendente" de la etilhidroxilamina, lo

mismo que su baja corrosividad y solubilidad en el agua. Sin embargo esta patente, reclama el uso para todas las polimerizaciones de radical libre, descritos solamente la polimerización de emulsión de los cauchos, y todos los ejemplos inician comparaciones relacionadas con tales procesos.

La patente Estadounidense 4,749,757 incluye el uso de DEHA (y otros inhibidores de polimerización) en conjunto con el PVA (un agente de suspensión) para incrementar simultáneamente la densidad y porosidad del PVC manteniendo una concentración baja (5 a 10 ppm preferido) en el reactor. Sin embargo, el DEHA no ha sido descrito como un detenedor para el PVC.

En la JP 02235912, Kanolo et al describe una "producto de reacción de DEHA, ciclopentadieno, y pirogallol" que cuando se aplica a las paredes del reactor impiden la formación de escamas. Esto se relaciona con una aplicación conocida que explota las propiedades de las hidroxilaminas como parte de un recubrimiento para impartir propiedades anti escamas a las paredes de los reactores de PVC:

También es conocido en la técnica el uso de DEHA como un agente "matador", para detener la polimerización de cloruro de vinilo escapa. Debido a la solubilidad excelente del DEHA y por lo tanto a una dispersabilidad rápida en el agua, es efectivo en detener la polimerización del cloruro de vinilo cuando, por ejemplo, una falla eléctrica ocurre y cesa la agitación mecánica.

RESUMEN DE LA INVENCION

En la presente invención, descubierto que las combinaciones del detenedor de hidroxilamina alquilatada con ciertos peróxidos orgánicos suministra una excelente cinética de polimerización y una detención eficiente y rápida, resultando en altas producciones de polímero de alta calidad a bajo costo.

Cuando la resina de cloruro de vinilo derivada del proceso descrito es mezclada y extruída, la estabilidad térmica y el color del producto se encuentra que mejora con respecto a la resina que ha sido hecha sin ningún detenedor.

Otro aspecto de esta invención se relaciona con la mejora del color del PVC fluido agregando hidroxilamina al estabilizador de calor.

Otro aspecto de la invención se relaciona con procesos que suministran excelente cinética de polimerización y una detención eficiente y rápida resultando en altas provisiones de polímero de alta calidad a bajo costo por el uso de combinaciones de detenedores de hidroxilamina alquilatada con iniciadores de peroxibicarbonato.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

En la fabricación del PVC, un agente detenedor puede ser usado para detener todas las reacciones del radical en el reactor de polimerización. Esto puede influir algo o todo lo siguiente: extensión de cadena, reticulado, iniciación dehidrohalogenación, o polimerización descontrolada.

Cualquiera de estos puede incurrir en cualquier tiempo indeseado o al grado que impactan negativamente sobre la calidad del polímero, especialmente por

agregación del color o cambio en la distribución del peso molecular en la estructura de cada uno.

Una propiedad deseable adicional de los retenedores es la descripción de las moléculas iniciadoras, que pueden de otra manera reiniciar los procesos de radical. Típicamente las moléculas de los retenedores son AMS, y nitrito de sodio, bisfenol A, BHT; y otros retenedores de radical conocido. Entre estos, la clase de hidroxilamiinas alquiladas se ha encontrado que es particularmente adecuada a los requerimientos de los retenedores: rápida, inhibición eficiente de los radicales lo mismo que descomposición del iniciador.

En la práctica, la polimerización de fluido de vinilo es iniciada por radicales producidos por la descomposición de peróxidos orgánicos tales como peroxibicarbonatos o peroxiésteres. Es bien conocido que los factores moleculares juegan un papel importante en la velocidad a la cual los radicales son generados desde estos iniciadores, y a su vez las propiedades del polímero de cloruro de vinilo dependen de esta velocidad.

En la presente invención se ha encontrado que los retenedores con cierto detenedores de hidroxilamina alquilada cuando ciertos peróxidos orgánicos han sido usados como iniciadores pueden suministrar excelente cinética de polimerización y una detención rápida y eficiente, resultando en altas producciones de polímeros de alta calidad a bajo costo.

Las hidroxilaminas útiles en esta invención incluyen pero no están limitadas a las estructuras de:



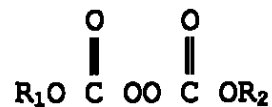
En donde R1, R2 y R3 pueden ser iguales o diferentes, y son seleccionados a partir de: H (excepto que no todas pueden ser H), hidrocarburos con 1 a 14 carbonos, en donde cada cadena puede ser ramificada, no saturada, o tener hidrógeno sustituido con grupos funcionales tales como -OH, -SO₃, benzilo, amino, -SH, queto, carbonilo, y otros grupos funcionales parecidos. R1 y R2 pueden también ser parte de una estructura cíclica,

85

Tal como en compuestos de tipo piperidiloxi. Las mezclas de cualquiera de estos con otros de esta lista con otros detenedores de PVC conocidos, los cuales como el bisfenol A también pueden ser usados ventajosamente.

La hidroxilamina preferida es N,N-dietilhidroxilamina, debido a su solubilidad en el agua, alta eficiencia, disponibilidad comercial.

Los iniciadores de peróxido útiles en la invención son los peroxibicarbonatos



En donde R1 y R2 pueden ser cadenas de carbono entre 1 a 12 carbonos, pueden también ser iguales o diferentes, pueden ser calificados o cíclicos, y pueden ser de una mezcla de 2 o más iniciadores en donde por lo menos un iniciador es un peroxibicarbonato y los componentes restantes son seleccionados a partir de peroxibicarbonato, peroxiésteres, peróxidos de azilo, dialquilveróxidos, alquil hidroperóxidos, y iniciadores azo tales como AIBN. El iniciador de peroxibicarbonato

go
Pb

preferido para ser usado con esta invención es el bi(2-etilhexil)peroxibicarbonato.

Específicamente, el uso de di 2-etilhexilperoxidicarbonato (designado Lup 223) como iniciador de polimerización y el N,N-dietilhidroxilamina (DEHA) como detenedor se ha encontrado que proporciona una mejora significativa al color y la estabilidad térmica del polímero de vinilcloruro.

Es conocido que las alquilpiroxilaminas son excelentes limpiadores de radicales, haciéndolos útiles como "eliminadores" de polimerización y detenedores así como también estabilizadores de monómeros. Sin embargo, el efecto de los detenedores puede ser significativamente mejorado cuando el iniciador se remueve mediante el detenedor.

En la presente invención hemos encontrado que tanto los DEHA como la dibutilhidroxilamina reacciona con di2-etilhexilperoxibicarbonato para acelerar su destrucción. Además, cuando el DEHA se utiliza como un detenedor para suspensión de PVC, la blancura de aquel se mejora comparada con el PVC hecho sin detenedor. También se ha

B7H

encontrado que un exceso de DEHA agregado como detenedor, da como resultado un incremento en el amarillamiento del polímero. Esto se puede deber a la naturaleza necrofilica de la hidroxilamina. Así, la calidad del polímero depende del uso de suficiente hidroxilamina para efectuar tanto un detenimiento completo como una remoción completa del iniciador residual sin exceso que cause decoloración. La cantidad correcta dependerá de la condición de la polimerización, la cantidad del iniciador de peróxido utilizada, y la naturaleza del peróxido.

Otro aspecto de esta invención es el uso de las hidroxilaminas para mejorar el color del PVC extruido cuando se agregue como un sinérgico al estabilizador de calor. En una serie de experimentos, el DEHA se hizo componente de la formulación compuesta agregada a la resina de PVC antes de la extrusión. La proporción de DEHA se varió de 0 a 60 ppm de resina, y los resultados indicaron una reducción sinérgica del color cuando el DEHA estaba presente por debajo de 60 ppm, especialmente aproximadamente 35 ppm. Cuando más de 60 ppm de DEHA se agregaron, se observó antagonismo.

El rango preferido es de 2050 ppm.

42
83

Los polímeros que se pueden elaborar mediante el procesos de esta invención incluyen pero no están limitados a cloruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, polivinilfluoruro, y PTFE.

En una modalidad preferida de la presente invención, el cloruro de vinilo se polimeriza en una suspensión tal como es conocida por aquellos expertos en la técnica, utilizando una cantidad de iniciador de peroxibicarbonato (o mezcla de iniciadores que incluyen peroxibicarbonato (o mezcla de iniciadores que incluye peroxibicarbonato y un peréster "rápido") óptimo a las condiciones y el reactor, y la suspensión se detiene mediante una cantidad calculada de alquilhidroxilamina, basada en una relación empírica, durante la caída de presión.

En una modalidad más preferida el peróxido es di-2-etilhexilperoxibicarbonato, y la alquilhidroxilamina de DEHA y la cantidad de DEHA utilizada es de aproximadamente 1:1 mol/mol con la cantidad de peróxido residual. Adicionalmente, aproximadamente 35 ppm de DEHA se deben presentar en la mezcla compuesta.

43.
89

En nuestros experimentos el beneficio de la toma incrementada de plastificador debido a una mayor cobertura se ha notado. Sin embargo, en esta invención, el DEHA siempre se agrega antes de la iniciación. Cuando este se agrega 1,5 horas o más después de la iniciación y no se observa ningún beneficio. Esto sugiere que la función del DEHA es limpiar los radicales alcoxi durante los momentos tempranos a la reacción y demorar la iniciación.

En razón (1) de que los experimentos indican que el DEHA es efectivo para descomponer solo peroxibicarbonatos, (2) el DEHA es conocido por ser efectivo en limpiar los radicales alcoxi generados por los peróxidos, y (3) los ejemplos de esta invención utilizan peroxiésteres o diazilperóxidos como iniciadores, uno puede concluir que la función del DEHA en esta invención es suprimir la polimerización prematura. Tal polimerización prematura se puede esperar que resulte en un PVC de tamaño de partícula mayor de densidad menor. En la presente invención se ha encontrado que detener la suspensión de PVC con DEHA es rápido y eficiente. Cuando la resina de cloruro de vinilo derivada del proceso descrito se compone y extruye, la estabilidad

94
90

térmica y el color del producto se encuentra como mejorada sobre la resina que se ha hecho sin detenedor. Además, se ha encontrado una región óptima de operación (iniciación y detenimiento) en la cual la estabilidad térmica de la resina es excepcionalmente buena. Se cree que la capacidad del DEHA para parar rápida y completamente la polimerización y remover los radicales y descomponer el iniciador de peroxibicarbonato efectúa una estabilidad térmica mayor. Una sinergia entre el estabilizador de compuesto (óxido de alquil estaño) y el uso de DEHA parece existir, lo que da como resultado un color mejor.

Mientras que se nota generalmente que las aminas no se pueden agregar al PVC sin originar degradación durante en ensayo térmico, el DEHA parece "violar" esta regla de pulgar.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la invención pero no pretenden ser exhaustivos o limitar la invención a la forma precisa descrita. Muchas otras variaciones y modificaciones son posibles a la luz de la esterilización y los ejemplos.

95
71

EJEMPLO 1

Un reactor con escala de banco operada a aproximadamente 57° C durante 4-6 horas se utilizó para producir una suspensión de PVC con una viscosidad de fusión KW67. Varias cantidades de iniciador se utilizaron (seleccionadas de t-butilperoxineodecanoato, di-2-etilhexilperoxidicarbonato, y 3-hidroxi-1,1-dimetilbutilperxineodecanoato) y se desarrolló detención con cantidades varias de DEHA, sin detener la línea base para comparación, aplicada en ca. 0,3 atm de caída de presión. La resina de PVC resultante de la polimerización se compuso con plastificador de dioctileftalato (DOP) y estabilizador de octilestaño. Las mediciones de índice de blancura (WIPP) se hicieron mediante el método ASTM E313. Donde no se utilizó detenedor, la reacción se terminó con una caída de presión atm.

96
92

1. Tabla 1.

Iniciador - di-2-etilhexilperoxidicarbonato

Carga inicial (ppm)	Tiempo de polimerización (min)	Detenedor utilizado (ppm)	WIPP
600	230	0	35
600	230	100	38
600	215	150	49,2
600	220	175	39,4
600	205	200	44,2
600	205	300	42

Los resultados indican que el color del PVC medido mediante el WPP se mejora mediante el uso de DHA, como detenedor, y la mejora depende de la cantidad de DEHA utilizada. El exceso de DEHA no beneficia y de hecho puede reversar la mejora del color.

EJEMPLO 2

En otro conjunto de experimentos de polimerización, se utilizó 3-hidroxi-1,1 dimetilbutilperoxinodecanoato en lugar de di-2-etilhexilperoxidicarbonato del ejemplo 1 como el iniciador. Los resultados en la tabla 2 indican

que no se obtiene un incremento significativo en la blancura de la resina a través del uso de DEHA como detenedor cuando este iniciador se utilizó:

Iniciador: 3-hidroxi-1,1 dimetilbutil
peroxineodecanoato

Carga inicial (ppm)	Tiempo de polimerización (min)	Detenedor DEHA utilizado (ppm)	WIPP
900	170	0	55
70	250	0	51
700	230	500	53
600	I	150	I

I = Resultados pendientes.

Se puede ver de esta tabla que puede ser iniciado con el iniciador (un peroxiéster) tiene un alto grado de blancura medido mediante el WIPP y no tiene ninguna mejora significativa a través del uso de DEHA como detenedor.

EJEMPLO 3

En otro conjunto de experimentos de polimerización, se utilizó t-butilperoxineodecanoato en lugar del iniciador. Los resultados en la tabla 3 indican que no se obtuvo un incremento significativo de la blancura de la resina a través del uso del DEHA como detenedor cuando este iniciador se utilizó.

Tabla 3

Iniciador	Carga inicial (ppm)	Tiempo de polimerización (min)	Detenedor DEHA utilizado (ppm)	WIPP
t-butilperoxineo decanoato	450	300	200	41
	600	255	0	52
	600	245	50	51

Se puede ver de esta tabla que ningún incremento en la blancura de la resina de PVC se ganó mediante el uso del DEHAA como detenedor.

EJEMPLO 4

En esta serie de experimentos se obtuvo una resina de PVC comercialmente sin información sobre historia de detenimiento previo. La resina de PVC se compuso con una formulación comercial y se agregó DEHA como parte de la formulación del compuesto. En comparación, se hicieron corridas sin aditivo y bisfenol A en la formulación del compuesto. El PVC/formulación compuesta fue una formulación de botella y se obtuvieron pedacitos a través de un extrusor Braebender que opera a 180° C. La amarillez de los pedacitos se midió con un espectrómetro Macbeth.

ADITIVO	Indice de amarillez			
	2 minutos	4 minutos	6 minutos	8 minutos
Ninguno	21,7	43,9	81,7	114,3
10 ppm de DEHA	22,8	39,5	76,5	111,8
35 ppm de DEHA	20,4	39,3	69,7	108,3
60 ppm de DEHA	25,9	44,6	79,4	120,3
Bisfenol A	23,1	41,8	69,3	104,0

Se puede ver de esta tabla que a los 6 minutos, un buen tiempo bien representativo para la determinación del

96 ~~100~~

color, la amarillez es minimizada mediante la adición de 35 ppm de DEHA o bisfenol A.

97 ~~10~~

REIVINDICACIONES

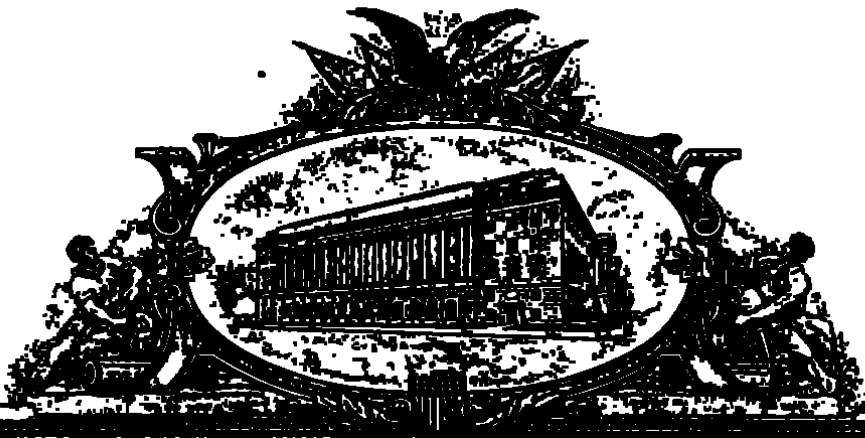
1. Un proceso para la producción de productos poliméricos con color mejorado y estabilidad al calor, en donde el proceso para la polimerización de radicales de monómeros utiliza un iniciador de peróxido orgánico o una mezcla de iniciadores que incluyen al menos un peroxibicarbonato, y el proceso se detiene mediante una hidroxilamina orgánica o una mezcla de hidroxilaminas orgánicas en algún punto de la reacción.

98102

RESUMEN

Esta invención se relaciona con un proceso para la producción de productos poliméricos especialmente cloruro de vinilo y PVDF con color mejorado, el proceso utiliza una combinación de detenedores de hidroxilamina alquilatados con ciertos peróxidos orgánicos.

PA 464969



④ =
99 103

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

September 13, 2001

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 09/902,956

FILING DATE: July 11, 2001

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



H. Phillips
H. PHILLIPS
Certifying Officer

07-12-01

100
A-101

CERTIFICATION NUMBER 37 CFR 1.10

I hereby certify that this paper is being deposited with the United States Postal Service on this date July 11, 2001 in an envelope as "Express Mail Post Office to Addressee" Mailing Label Number 9853621509 addressed to the: Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Rosemarie F. Rafter

(Name of person mailing paper)

Rosemarie F. Rafter
(Signature of person mailing paper)

Attorney Docket No.: IR 3629NP

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

Sir:

Transmitted herewith for filing is the patent application of

Inventor(s): Christian Bonardi, Pierre Hebrard, Richard Peres, Kenneth Malone, Martin Nosowitz, Michael Mendolia, Peter Callais, Barbara Stainbrook, Jianfeng Lou

For: "Improved Process for Manufacture of Polyvinyl Chloride"

Enclosed are the following papers:

- ☒ Specification and claims with attached Declaration
☐ Specification and claims with unexecuted Declaration
☐ sheet(s) of Drawings

The filing fee has been calculated as shown below.

Claims as Filed				
For	Number Filed	Number Extra	Rate	Basic Fee
				\$710
Total Claims	14 - 20 =	0 x	\$ 18	= 0
Independent Claims	1 - 3 =	0 x	\$ 80	= 0
Multiple Dependent Claim(s)		x	\$270	= 0
Assignment Recordation (See Assignment Cover Letter)				160
Total Filing Fee =			\$ 870	

10/11/01
1046 U.S. PRO
09/902956

1046 U.S. PRO
09/902956
07/11/01

0 902956-071101

101
~~105~~

- X Please charge my Deposit Account No. 01-2717 in the amount of \$870.00 to cover the Total Filing Fee.
- X In the event no specific fee has been authorized above and payment of the Basic Filing Fee has not been deferred or if a check has been detached or misplaced, the Commissioner is authorized to charge the Basic Filing Fee of \$710 to our Deposit Account No. 01-2717.
- X This paper constitutes a general authorization to the Commissioner for all fee requirements subsequent to the instant filing to charge all fees for amendments, petitions, and any and all other papers, to our Deposit Account No. 01-2717. This is not, however, an automatic authorization to mail a Notice Of Allowance with a charge of the Issue Fee.
- X The Commissioner is hereby authorized to charge any unpaid fees (unless specifically deferred) which may be required, or credit any over payment to Account No. 01-2717.
- X This letter is being sent in duplicate.

Respectfully submitted,

Date: 7/19/61


Gilbert W. Rudman
Attorney for Applicant
Reg. No. 27,589
(215) 419-7636

ATOFINA Chemicals, Inc.
Patent Department - 26th Floor
2000 Market Street
Philadelphia, PA 19103-3222

09902956-071101

102
106

CERTIFICATION UNDER 37 CFR 1.10

I hereby certify that this paper is being deposited with the United States Postal Service on this date July 11, 2001 in an envelope as "Express Mail Post Office to Addressee" Mailing Label Number EF298536215US addressed to the: Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Rosemarie F. Rafter

(Name of person mailing paper)

Rosemarie F. Rafter

(Signature of person mailing paper)

IMPROVED PROCESS FOR MANUFACTURE OF POLYVINYL CHLORIDE
IR 3629NP

REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

[0001] This application claims the benefit of U. S. Provisional Application Serial No. 60/220,752 filed July 26, 2000 and French Application 00.13497 filed October 20, 2000.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention

[0002] This invention relates to an aqueous suspension polymerization process for producing polymeric, esp., polyvinyl chloride and PVDF, products with improved color, the process utilizing combinations of an N substituted hydroxylamine shortstopper with certain polymerization initiators.

Description of the Prior Art

[0003] In the manufacture of polyvinyl chloride, it is important commercially to obtain the best yield and quality

09902956-071101

103
107

at the lowest cost. Both initiator and shortstop can be significant factors. Ideally, PVC should be produced with effective, cheap, non-toxic, non-yellowing shortstopper and initiator.

[0004] Di 2-ethylhexylperoxydicarbonate and di(sec-butyl)peroxydicarbonate (marketed and designated as Lup 223 and Lup 225 respectively) are inexpensive initiators which work well but produce PVC with poor color.

[0005] The most commonly used short-stoppers for the aqueous suspension polymerization of vinyl chloride are ATSC (acetone thiosemicarbazone), bisphenol A (4,4'-isopropylidenediphenol) and Irganox® 245 (2,4-dimethyl-6-sec-hexadecylphenol), alone or as a mixture with Irganox® 1076 [octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]. Irganox® 1141 (hereinafter IGX 1141) is a commercial mixture of 80 parts by weight of Irganox® 245 and of 20 parts by weight of Irganox® 1076. However, these short-stoppers all have some drawback: poor water solubility, slow to stop polymerization, toxicity/handling issues.

[0006] N,N-diethylhydroxylamine (DEHA), a representative substituted hydroxylamine compound, has been used in PVC production as a vinyl chloride stabilizer, as a "killer" to stop runaway reactions, as an antiscalant, and when added prior to initiation at low levels, to modify PVC density

104
~~108~~

(sometimes referred to as "stunning" the initiator) or to prevent unwanted polymerization during the "warm-up" period.

[0007] Hydroxylamine compounds are also known in the industry as PVC shortstoppers; however, most tests indicated that DEHA caused yellowing of the polymer.

[0008] US Patent 3,222,334, (12/7/65) discloses in the specification that N,N-dialkylhydroxylamines may be used to stop emulsion polymerization of vinyl chloride. However, no examples are given, and no advantage is noted. The reference suggested that dialkylhydroxylamines have a "non-toxic and non-discoloring nature", but this is in reference to use with various rubbers, and the distinction may be drawn between non-discoloring and stabilization of color; the former suggests non-involvement in color formation whereas the latter implies an interference in color-producing processes.

[0009] World Patent Application WO 98/51714 discloses the use of ethylhydroxylamine as a shortstopping agent for free radical polymerization. However, novelty is claimed through the allegedly "surprising non-volatility" of ethylhydroxylamine, as well as its low corrosivity and water solubility. However this patent, while claiming use for all free radical polymerizations, discusses only emulsion polymerization of rubbers, and all the examples address comparisons related to such processes.

09902956-071101

105.9
109

[0010] US Patent 4,749,757 includes the use of DEHA (and other polymerization inhibitors) in conjunction with PVA (a suspension agent) to simultaneously increase the density and porosity of PVC by maintaining a low concentration (5-10 ppm preferred) in the reactor. However, DEHA is not disclosed as a shortstopper for PVC.

[0011] In JP 02235912, Kanolo et al describe a "reaction product of DEHA, cyclopentadiene, and pyrogallol" which when applied to reactor walls prevents the formation of scale. This relates to a known application which exploits the properties of hydroxylamines as part of a coating to impart antiscaling properties to the walls of PVC reactors.

[0012] It is also known in the art to use DEHA as a "kill" agent, to halt runaway vinyl chloride polymerization. Due to DEHA's excellent solubility and thus rapid dispersability in water, it is effective in halting vinyl chloride polymerization when, for example, an electrical failure occurs and mechanical stirring ceases.

SUMMARY OF INVENTION

[0013] In the present invention, it has been discovered that combinations of substituted hydroxylamine shortstopper with certain organic initiators provide excellent polymerization kinetics and a rapid, efficient shortstopping, resulting in high yields of high-quality polymer at low cost.

09902956:071101

156
H

[0014] When vinyl chloride resin derived from the described process is compounded, the thermal stability and color of the product is sometimes found to be improved over resin which has been made with no shortstopper.

[0015] Another aspect of this invention relates to improving the color of extruded PVC by adding a substituted hydroxylamine to the heat stabilizer.

[0016] Another aspect of the invention relates to the process which provides excellent polymerization kinetics and a rapid, efficient shortstopping, resulting in high yields of high-quality polymer at low cost by the use of combinations of alkyl substituted hydroxylamine shortstopper with dialkyl peroxydicarbonates, peroxy-tert-alkanoates and diacyl peroxides initiators.

[0017] In another aspect of the invention for the aqueous suspension polymerization of vinyl chloride, alone or as a mixture with another vinyl monomer, the polymerization initiator comprises at least one compound chosen from dialkyl peroxydicarbonates, peroxy-tert-alkanoates and diacyl peroxides and use is made, as agent for halting the polymerization, of a mono- or dialkylhydroxylamine, each alkyl radical of which comprises from 1 to 4 carbon atoms. The resins thus obtained exhibit excellent whiteness.

[0018] A final aspect of the invention relates to improved uptake of plasticizer which occurs when

107
11

shortstopping is effected with mono- or dialkylhydroxylamines.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0019] It has now been found that the combination of an initiating system comprising at least one compound chosen from dialkyl peroxydicarbonates, peroxy-tert-alkanoates and diacyl peroxides and of a polymerization short-stopper composed of a mono- or di-alkyl N substituted hydroxylamine makes it possible not only to efficiently halt the polymerization but also to obtain, at the same time, a PVC or copolymer resin resulting in materials exhibiting excellent whiteness. Furthermore, in comparison with conventional short-stoppers, mono- and dialkyl substituted hydroxylamines exhibit the advantage of being instantaneously dilutable in water at the working concentrations without the addition of stabilizer or of solvent.

[0020] A subject-matter of the invention is thus a process for the aqueous suspension polymerization of vinyl chloride, alone or as a mixture with less than 50% of another vinyl monomer, characterized in that the polymerization initiator comprises at least one compound chosen from dialkyl peroxydicarbonates, peroxy-tert-alkanoates and diacyl peroxides and in that the polymerization short-stopper is a mono- or dialkyl N

09902956-07101

1082

substituted hydroxylamine, each alkyl radical of which comprises from 1 to 4 carbon atoms.

[0021] The oil-soluble initiating system generally used is composed of one or more radical-generating compounds which trigger the polymerization of the monomer component. These radicals generally result from the thermal decomposition of diacyl peroxides, of dialkyl peroxydicarbonates or of peroxy-tert-alkanoates. It is industrial practice to express the amount of initiator(s) introduced into the reaction mixture by the overall content of active oxygen capable of being released by the initiating system. The total amounts of active oxygen generally used are between 0.0005 and 0.01 parts by weight, preferably between 0.0015 and 0.005 parts by weight, per 100 parts by weight of monomer component. When use is made of a mixture of initiators having different half lives for a given temperature, the proportion of one with respect to the other can range from 1 to 99% by weight, preferably from 10 to 90%. At an identical temperature, the more initiator introduced into the reaction medium, the faster the reaction. At an identical polymerization duration, the higher the polymerization temperature, the less initiator remains in the reaction medium.

[0022] In an aqueous suspension polymerization process carried out batchwise industrially, it is generally desirable to halt the polymerization after having reached a

0 902956-071101

109
H3

predetermined degree of conversion, so as to obtain a stable and uniform polymer. It can also sometimes prove to be necessary to halt or slow down the reaction in the final polymerization phase, that is to say when the conversion has reached values of greater than 60% by mass, in order to avoid final exotherms which are difficult to control by simple heat exchange with the walls (jacket or condenser).

[0023] In dialkyl peroxydicarbonates, each alkyl radical can comprise from 1 to 16 carbon atoms and can be linear, branched or cyclic. Mention may be made, as non-limiting examples of such dialkyl peroxydicarbonates, of diethyl, diisopropyl, di-n-propyl, dibutyl, dicetyl, dimyristyl, di(4-tert-butylcyclohexyl) or di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonates. Preference is given to peroxydicarbonates in which each alkyl radical comprises from 6 to 16 carbon atoms and more particularly to di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate.

[0024] The dialkyl peroxydicarbonates used according to the invention are classified in the family of rapid initiators. They generally have a half-life of 1 hour at approximately 56-67°C and can thus be used for vinyl chloride polymerization temperatures of between 50 and 70°C.

[0025] Mention may be made, as non-limiting examples of very rapid initiators from the family of the peroxy-tert-alkanoates, of 1,1-dimethyl-3-hydroxybutyl peroxyneodecanoate, cumyl peroxyneodecanoate,

110
114

1,1,3,3-tetramethylbutyl peroxyneodecanoate and 1,3-di(2-neodecanoylperoxyisopropyl)benzene. The very rapid peroxy-tert-alkanoates generally have a half-life of 1 hour at approximately 53-61°C.

[0026] The hydroxylamines, including N substituted compounds, useful in this invention include but are not limited to the structures:



wherein R^1 and R^2 may be the same or different, and are selected from: H, $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ hydrocarbons, where each chain may be branched, unsaturated, or have hydrogen substituted with functional groups such as -OH, -SO₂, benzyl, amino, -SH, keto, carboxyl, and other such functional groups. Two of the R may also be part of a cyclic structure, such as in piperidinyloxy compounds. Mixtures of any of these with others from this list or with other known PVC shortstoppers such as bisphenol A may also be used to advantage.

[0027] The substituted hydroxylamine used according to the invention as polymerization short-stopper is introduced at between 60 and 90% of conversion by mass, preferably between 70 and 80%, that is to say when the fall in pressure has already begun. The amount of mono- or dialkylhydroxylamine to be used can range from 0.0005 to 0.1 parts by weight and is preferably between 0.001 and 0.05 parts by weight per 100 parts by weight of monomer component.

177
#5

[0028] The polymerization short-stopper according to the invention is preferably chosen from dialkylhydroxylamines, the more particular preferred dialkylhydroxylamine being N,N-diethylhydroxylamine, due to its water solubility, high efficiency, and commercial availability.

[0029] The polymers which may be made by the process of this invention include but are not limited to polyvinyl chloride, polyvinylidene fluoride, polyvinylfluoride, and PTFE.

[0030] The term "aqueous suspension polymerization" is understood to mean a polymerization carried out in the presence of at least one oil-soluble initiator, the monomer component (vinyl chloride, alone or as a mixture with another vinyl monomer) being dispersed by mechanical means in an aqueous medium comprising at least one suspending agent.

[0031] The proportion of vinyl chloride in the monomer component is at least 50% by weight, preferably greater than 80%. The vinyl monomers which can be copolymerized in aqueous suspension with vinyl chloride are well known and mention may be made, as non-limiting examples, of vinyl esters, such as vinyl acetate, vinylidene halides, such as vinylidene chloride and vinylidene fluoride, acrylic esters, such as butyl acrylate, and methacrylic esters, such as methyl methacrylate.

712
H6

[0032] The suspending agents generally used in suspension polymerization are known protective colloids, for example water-soluble polymers, such as polyvinyl alcohols, polyethylene oxides, water-soluble cellulose derivatives, such as methylcellulose, polyvinylpyrrolidone, gelatin and vinyl acetate/maleic anhydride copolymers. These suspending agents can be used alone or in the form of mixtures in amounts generally of between 0.01 and 0.5 parts by weight, preferably between 0.04 and 0.2 parts by weight, per 100 parts by weight of monomer component.

[0033] A system for buffering the pH of the aqueous medium is generally used. This system, which is, for example, citric acid for an acidic pH and sodium hydrogencarbonate for a basic pH, is employed in an amount of between 0.01 and 0.2 parts by weight, preferably between 0.02 and 0.1 parts by weight, per 100 parts by weight of monomer component.

[0034] The aqueous suspension polymerizations of vinyl chloride or of a monomer component based on vinyl chloride are generally carried out between 45 and 80°C, preferably between 50 and 70°C, which makes possible a very wide use of initiators from the family of the dialkyl peroxydicarbonates.

[0035] However, when the chosen polymerization temperature is not very high (between 50 and 57°C), it may prove useful to employ a combination of initiators having

113
H7

different half-lives at the chosen temperatures, for example comprising a dialkyl peroxydicarbonate and an initiator from the family of the very rapid peroxy-tert-alkanoates, or a combination of initiators from the family of the peroxy-tert-alkanoates comprising a rapid peroxy-tert-alkanoate and a very rapid peroxy-tert-alkanoate.

[0036] When the chosen polymerization temperature is slightly higher (between 56 and 63°C), it may prove useful to employ a combination of initiators having different half-lives at the chosen temperatures, for example comprising a dialkyl peroxydicarbonate and an initiator from the family of the rapid peroxy-tert-dialkanoates, or a combination of rapid peroxy-tert-alkanoates.

[0037] The rapid peroxy-tert-alkanoates generally have a half-life of 1 hour between 61 and 71°C and can thus be used for vinyl chloride polymerization temperatures of between 50 and 70°C. Mention may be made, as non-limiting examples of rapid peroxy-tert-alkanoates, of tert-butyl peroxyneodecanoate and tert-amyl peroxyneodecanoate.

[0038] In the case of a fairly high polymerization temperature (between 62 and 70°C), it may prove useful to employ a combination of initiators having different half-lives at the chosen temperatures, for example comprising a dialkyl peroxydicarbonate or a rapid peroxy-tert-alkanoate and a rather slow initiator from the family of the diacyl peroxides, such as dilauroyl peroxide.

114
#8

[0039] The process according to the invention can be carried out in a way known per se consisting, for example, in dissolving a protective colloid in an aqueous medium or a monomer component, in dispersing the oil-soluble polymerization initiator in the aqueous medium or in dissolving it in the monomer component, and in dissolving a system for buffering the pH of the aqueous medium. The traces of oxygen are removed, so as to have a residual content of oxygen dissolved in the water of between 0.0005 and 0.05 parts by weight, preferably between 0.001 and 0.02 parts by weight, per 100 parts by weight of water. The monomer component is subsequently introduced into the reactor and then the reaction mixture is stirred and brought to a temperature of between 45 and 80°C, preferably between 50 and 70°C.

[0040] It is not necessary, during the polymerization, to keep the pressure and the temperature of the reaction mixture constant. A programmed temperature increase, either at the beginning or at the end of the polymerization cycle, makes it possible to accelerate the rate of decomposition of the initiators and the polymerization rate. If this temperature and this pressure are kept constant, the polydispersity of the molecular masses of the polymer chains will be between 1.8 and 2.5. In the case of a polymerization with programmed temperature gradients throughout the

09902956-071101

115
H9

duration of the polymerization, a polydispersity of between 1.8 and 3.5 will be observed.

[0041] The polymerization is brought to an end by depletion of the liquid monomer phase and this is reflected by a modification in the monomer liquid/vapour equilibrium and a fall in pressure is observed. At the beginning of the fall in pressure, the conversion by mass of monomer is in the region of 65-75%.

[0042] Once the polymerization is complete, the polymer formed is separated from the aqueous medium and then it is drained and dried. It generally exists in the form of particles with a particle size of the order of 80 to 250 micrometres.

[0043] In a preferred embodiment of the present invention, vinyl chloride is polymerized in a suspension such as is well known to those skilled in the art, using an amount of peroxydicarbonate initiator (or mixture of initiators including peroxydicarbonate and a "fast" perester) optimal to the conditions and reactor, and the suspension is shortstopped by a calculated amount of alkylhydroxylamine, based on an empirical relationship, during pressure drop.

[0044] In a more preferred embodiment the peroxide is di-2-ethylhexylperoxydicarbonate, and the alkylhydroxylamine is N,N-diethylhydroxylamine (DEHA).

116
120

[0045] In the present invention we have found that both DEHA and dibutylhydroxylamine react with di 2-ethylhexylperoxydicarbonate to accelerate its destruction. Further, when DEHA is used as a shortstopper for suspension PVC, the whiteness of that PVC is sometimes improved as compared with PVC made without shortstopping. It was also found that an excess of DEHA added as shortstop will result in an increase in yellowness of the polymer. This may be due to the nucleophilic nature of the hydroxylamine. Thus the quality of the polymer is dependent on using sufficient hydroxylamine to effect both complete shortstopping and complete removal of residual initiator with no excess to cause discoloration. The correct amount will depend on conditions of polymerization, amount of peroxide initiator used, and the nature of the peroxide.

[0046] Another aspect of this invention is the use of substituted hydroxylamines to improve the color of extruded PVC when added as a synergist to the heat stabilizer. In a series of experiments, DEHA was made a component of the compounding formulation added to PVC resin prior to extrusion. The proportion of DEHA was varied from 0 to 60 ppm resin, and the results indicated a synergistic reduction of color when DEHA is present below 60 ppm, especially about 35 ppm. When more than 60 ppm DEHA was added, an antagonism was observed. The preferred range is 20-50 PPM.

09902956:071101

117
24

[0047] In the method of the present invention, the substituted hydroxylamine is used as a shortstopper at the end of the reaction, and higher uptake of plasticizer is achieved by that use.

[0048] The following examples are illustrative of the invention but are not intended to be exhaustive or to limit the invention to the precise form disclosed. Many other variations and modifications are possible in light of the specification and examples. The parts and percentages shown are expressed by weight, unless otherwise mentioned.

EXAMPLE 1 (control)

[0049] 14 kg of demineralized water, 2.52 g of citric acid, 3.73 g of polyvinyl alcohol having a degree of hydrolysis of 78 molar%, 3.73 g of polyvinyl alcohol having a degree of hydrolysis of 72 molar%, 8.08 g of an aqueous solution (comprising 39% of active material) of polyvinyl alcohol having a degree of hydrolysis of 55 molar% and 13.63 g of a di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate emulsion comprising 40% of active material (Luperox® 223 EN40) are introduced, at ambient temperature and with stirring (250 r/min), into a reactor with a capacity of 30 litres which is equipped with a stirrer of impeller type comprising three arms and with a jacket. The content of active oxygen is then 28 ppm with respect to the weight of the vinyl chloride monomer (VCM) which will subsequently be charged.

118
HCT

[0050] After having closed the reactor, it is placed under partial vacuum (6.66 kPa absolute), which vacuum is maintained for 15 minutes. The stirring is subsequently brought to 330 r/min and 9 kg of VCM are then introduced.

[0051] The heating is regulated by circulation of cold water in the jacket to reach, in 30 minutes, the polymerization temperature of 56.5°C. The moment when the polymerization medium reaches 56.5°C is regarded as the beginning of the polymerization (time = t_0) and the pressure at this instant (P_0) is then taken as reference.

[0052] After polymerizing for 30 minutes (i.e. at time $t_0 + 30$ min), 4 kg of water are introduced continuously into the reactor with a constant flow rate of 1.2 kg/h to improve the heat exchange while keeping constant the exchange surface area of the jacket and to decrease the viscosity of the aqueous suspension after 60% of conversion of the VCM to PVC, which conversion is calculated by a heat balance determined at the limits of the reactor.

[0053] The depletion of the VCM gas phase in the reactor is reflected by a fall in pressure between 65 and 70% conversion. As soon as the pressure has fallen by 1 bar with respect to P_0 , the polymerization is halted by rapid cooling of the medium by means of cold water injected into the jacket.

119
123

[0054] The residual content of di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate is approximately 90 ppm by weight with respect to the initial weight of monomer.

[0055] The residual VCM is subsequently removed from the reaction medium by conventional techniques of returning to atmospheric pressure (degassing) and the traces of VCM are subsequently removed by degassing under a vacuum of 13.33 kPa at 50°C (stripping).

[0056] The PVC resin thus obtained (K value = 67) is then drained, dried for 6 hours on a fluidized bed with a stream of dry air heated at 50°C and sieved through a 500 µm mesh.

[0057] The coloration index of this resin on a pressed plate or WIPP (White Index Pressed Plate) is evaluated as follows:

[0058] 150 g of resin are blended in a 600 ml Brabender mixer for 5 minutes at 50 r/min and at 96°C with 12 g of a solution of 1 part of dioctyl phthalate in 17 parts of MOK (thermal stabilization solution based on tin in the liquid form sold by Ciba). The blend is removed from the mixer and, by means of a Weber pressing device and at the latest in the following 15 minutes, 20 g of the blend are pressed for 2 minutes at 184°C and under 300 bar in a mould with a diameter of 70 mm and a thickness of 3 mm between two aluminum sheets with a thickness of 0.05 mm. The plate obtained is subsequently cooled in water for 45 seconds and then, in the period from 30 to 90 minutes after the

120
+24

pressing, its coloration is measured by means of the Hunterlab D 25 M DP 9000 device and expressed according to the ASTM standard E 313 in WIPP by the formula:

$$WIPP = (L/100) (L - 5.71b)$$

the values L and b being given by the device.

EXAMPLE 2

[0059] The polymerization was carried out as in Example 1 except that, as soon as the fall in pressure reached 0.3 bar (that is to say, at $P_0 - 0.3$ bar), a 1.35% aqueous diethylhydroxylamine (DEHA) solution was injected into the reaction medium over 2 minutes in a proportion of 100, 150, 175, 200 and 300 ppm by weight of DEHA respectively with respect to the initial weight of VCM and the reaction medium was maintained at 56.5°C for 15 minutes before being cooled. The degassing, the stripping, the draining, the drying and the sieving were subsequently carried out in the same way as in Example 1 and the PVC resins thus obtained were evaluated in WIPP according to the same test.

1. Table 1.
Initiator - di-2-ethylhexylperoxydicarbonate

Initial Charge (ppm)	Polym. Time (Min)	DEHA shortstopper used (ppm)	$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
600	230	0	41	35
600	230	100	20	38
600	215	150	17	49
600	220	175	1	39
600	205	200	0	44
600	205	300	0	42

09 02956-07.1.101

121
125

[0060] The results indicate that the PVC color as measured by WIPP is improved by the use of DEHA as shortstopper, and that the improvement is dependent on the amount of DEHA used. Excess DEHA does not benefit and in fact may reverse the color improvement.

EXAMPLES 3 to 8 (comparative)

[0061] Example 2 was repeated but replacing the aqueous DEHA solution with a solution of various compounds known as shortstoppers, namely

- bisphenol A (BPA) used in the form of a 35% methanolic solution, in a proportion of 370 ppm by weight of BPA with respect to the initial weight of VCM (Example 3),
- Irganox® 1141 (IGX 1141), which is provided in the form of an 8% solution in an epoxidized soybean oil, in a proportion of 620 ppm by weight of IGX 1141 with respect to the initial weight of VCM (Example 4).
- butyl hydroxy anisol (BHA) used in the form of a 3% methanolic solution, in a proportion of 76 ppm by weight of BHA with respect to the initial weight of VCM (Example 5).
- Alpha-methylstyrene(alphaMS) used in the form of a 2% methanolic solution, in a proportion of 196 ppm by weight alphaMSA with respect to the initial weight of VCM (Example 6).
- Sodium nitrite used in the form of a 1% aqueous solution, in a proportion of 116 ppm by weight NaNO_2 with respect to the initial weight of VCM (Example 7).

[0062] - Ammonium salt of N-nitrosophenyl-hydroxylamine (Cupferon) used in the form of a 2.5% aqueous solution, in a proportion of 65 ppm by weight Cuferon with respect to the initial weight of VCM (Example 8). Comparative examples 3 to 8 and their results are summarized in the following table.

122
26

Example	Short-stopper			AP/At (mbar/ min)	WIPP
	nature	Amount by weight	Amount molar		
3	BPA	370 ppm	15 mmole	0	46
4	IGX 1141	620 ppm	15 mmole	3	47
5	BHA	76 ppm	4 mmole	0	48
6	alphaMS	198 ppm	15 mmole	0	33
7	NaNO2	116 ppm	15 mmole	0	opaque
8	Cupferon	65 ppm	4 mmole	0	opaque

[0063] BPA (example 3), IGX 1141 (Example 4) and BHA (Example 5) result in resins with a white index near to that of Example 2 with 150 ppm of DEHA. However, these shortstoppers have the inconvenience of not being sufficiently water-soluble and therefore need to be used in methanolic solution, AlphaMS (example 6) presents the same inconvenience and furthermore leads to a poor white index.

[0064] Sodium nitrite and Cupferon (Examples 7 and 8) are sufficiently water-soluble, but lead to opaque resins.

EXAMPLE 9 (control)

[0065] The polymerization was carried out as in Example 1 but replacing half (300 ppm) of the di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate with 350 ppm of 1,1-dimethyl-3-hydroxybutyl peroxyneodecanoate in the form of a 50% by mass solution in isododecane.

9902956-071101

123
127

[0066] The duration of polymerization is identical to that in Example 1. The residual contents of 1,1-dimethyl-3-hydroxybutyl peroxyneodecanoate and of di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate are 7 ppm and 43 ppm respectively.

EXAMPLE 10

[0067] The polymerization was carried out as in Example 9 except that, as soon as the fall in pressure reached 0.3 bar (i.e. at $P_0 - 0.3$ bar), a 1.35% aqueous diethylhydroxylamine (DEHA) solution was injected into the reaction medium over 2 minutes in a proportion of 50 ppm of DEHA with respect to the initial weight of VCM and the reaction medium was maintained at 56.5°C for 15 minutes before being cooled. The degassing, the stripping, the draining, the drying, the sieving and the measuring of the WIPP were subsequently carried out in the same way as in Example 1.

[0068] Examples 9 and 10 and their results are summarized in the following table.

Example	DEHA added	$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
9	none	34	45
10	50 ppm	25	49

[0069] An effect of the DEHA as polymerization regulating agent is observed with only 50 ppm. The white index of the resin is improved.

124
128

EXAMPLE 11 (control)

[0070] The polymerization was carried out as in Example 1 but replacing the 600 ppm of di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate with 600 ppm of tert-butyl peroxyneodecanoate in the form of a 50% by mass solution in isododecane.

[0071] The duration of polymerization is similar to that in Example 1. The residual content of tert-butyl peroxyneodecanoate is approximately 180 ppm.

EXAMPLE 12

[0072] The polymerization was carried out as in Example 11 except that, as soon as the fall in pressure reached 0.3 bar (i.e. at $P_0 - 0.3$ bar), a 1.35% aqueous diethylhydroxylamine (DEHA) solution was injected into the reaction medium over 2 minutes in a proportion of 50 ppm of DEHA with respect to the initial weight of VCM and the reaction medium was maintained at 56.5°C for 15 minutes before being cooled. The degassing, the stripping, the straining, the drying, the sieving and the measuring of the WIPP were subsequently carried out in the same way as in Example 1.

[0073] Examples 11 and 12 and their results are summarized in the following table.

129
+29

Example	DEHA added	$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
11	none	35	50
12	50 ppm	25	50

[0074] An effect of the DEHA as polymerization regulating agent is observed with only 50 ppm. The white index of the resin is maintained.

EXAMPLE 13 (control)

[0075] The polymerization was carried out as in Example 11 but replacing half (300 ppm) of the tert-butyl peroxyneodecanoate with 350 ppm of 1,1-dimethyl-3-hydroxybutyl peroxyneodecanoate in the form of a 50% by mass solution in isododecane.

[0076] The duration of polymerization is identical to that in Example 11. The residual contents of 1,1-dimethyl-3-hydroxybutyl peroxyneodecanoate and of tert-butyl peroxyneodecanoate are approximately 7 ppm and 90 ppm respectively.

EXAMPLE 14

[0077] The polymerization was carried out as in Example 13 except that, as soon as the fall in pressure reached 0.3 bar (i.e. at $P_0 - 0.3$ bar), a 1.35% aqueous diethylhydroxylamine (DEHA) solution was injected into the reaction medium over 2 minutes in a proportion of 50 ppm of

726
130

DEHA with respect to the initial weight of VCM and the reaction medium was maintained at 56.5°C for 15 minutes before being cooled. The degassing, the stripping, the draining, the drying, the sieving and the measuring of the WIPP were subsequently carried out in the same way as in Example 1.

[0078] Examples 13 and 14 and their results are summarized in the following table.

Example	DEHA added	$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
13	none	23	48
14	50 ppm	.18	48

[0079] An effect of the DEHA as polymerization regulating agent is observed with only 50 ppm. The white index of the resin is maintained.

09902956-071101

127
131

CLAIMS

1. Process for the aqueous suspension polymerization of vinyl chloride, alone or as a mixture with less than 50% of another vinyl monomer, characterized in that the polymerization initiator comprises at least one compound chosen from dialkyl peroxydicarbonates, peroxy-tert-alkanoates and diacyl peroxides and in that use is made, as polymerization regulating agent or short-stopper, of a mono- or di alkyl substituted N hydroxylamine, each alkyl radical of which comprises from 1 to 4 carbon atoms.
2. The process of Claim 1 in which the polymerization regulating agent or short-stopper is a dialkylhydroxylamine, wherein each alkyl radical comprises from 1 to 4 carbon atoms.
3. The process of Claim 2 wherein the short-stopper is diethylhydroxylamine.
4. The process of Claim 1 in which each alkyl radical of the dialkyl peroxydicarbonate comprises from 1 to 16 carbon atoms.
5. The process of Claim 4 wherein the alkyl radical has 8 carbon atoms.

09902956-071101

128
132

6. The process of Claim 4 in which the polymerization initiator is di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate.
7. The process of Claim 1 in which the polymerization initiator comprises a dialkyl peroxydicarbonate and a very rapid peroxy-tert-alkanoate.
8. The process of Claim 7 in which the very rapid peroxy-tert-alkanoate is 1,1-dimethyl-3-hydroxybutyl peroxyneodecanoate.
9. The process of Claim 1 in which the polymerization initiator comprises a dialkyl peroxydicarbonate and a rapid peroxy-tert-alkanoate.
10. The process of Claim 1 in which the polymerization initiator is a mixture of a dialkyl peroxydicarbonate or of a peroxy-tert-alkanoate with a diacyl peroxide.
11. The process according to Claim 10 in which the peroxy-tert-alkanoate is 1,1-dimethyl-3-hydroxybutyl peroxyneodecanoate.
12. The process according to Claim 1 in which the polymerization initiator is a mixture of two rapid peroxy-tert-alkanoates or a mixture of a very rapid peroxy-tert-

729
~~733~~

alkanoate and of a rapid peroxy-tert-alkanoate.

13. The process according to Claim 12 in which the very rapid peroxy-tert-alkanoate is 1,1-dimethyl-3-hydroxybutyl peroxyneodecanoate.

14. Polymers and copolymers based on vinyl chloride which are obtained by a process according to Claim 1.

0 902956-071101

730
~~134~~

ABSTRACT

In the process according to the invention for the aqueous suspension polymerization of vinyl chloride, alone or as a mixture with another vinyl monomer, the polymerization initiator comprises at least one compound chosen from dialkyl peroxydicarbonates, peroxy-tert-alkanoates and diacyl peroxides and use is made, as agent for halting the polymerization, of a mono- or disubstituted hydroxylamine. The resins thus obtained exhibit improved color and heat stability.

09 02956:071101

137
135

COMBINED DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY

As a below named inventor, I hereby declare that:

TYPE OF DECLARATION

This declaration is of the following type:

- ☒ original
- ☐ design
- ☐ supplemental
- ☐ national state of PCT
- ☐ divisional
- ☐ continuation
- ☐ continuation-in-part (CIP)

INVENTORSHIP IDENTIFICATION

My residence, post office address and citizenship are as stated below next to my name, I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled:

TITLE OF INVENTION

IMPROVED PROCESS FOR MANUFACTURE OF POLYVINYL CHLORIDE

SPECIFICATION IDENTIFICATION

the specification of which:

☒ is attached hereto.

☐ was filed on _____ as Serial No. _____ or Express Mail No., as Serial No. not yet known _____ and was amended on _____ (if applicable).

☐ was described and claimed in PCT International Appln. No. _____ filed on _____ and as amended under PCT Article 19 on _____ (if any).

09902956-071101

132
136

ACKNOWLEDGEMENT OF REVIEW OF PAPERS AND DUTY OF CANDOR

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to the patentability of this application in accordance with Title 37, Code of Federal Regulations 1.56.

In compliance with this duty there is attached an information disclosure statement. 37 CFR 1.97.

PRIORITY CLAIM

I hereby claim foreign priority benefits under Title 35, United States Code, 119 of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate or of any PCT international application(s) designating at least one country other than the United States of America listed below and have also identified below any foreign application(s) for patent or inventor's certificate or any PCT international application(s) designating at least one country other than the United States of America filed by me on the same subject matter having a filing date before that of the application(s) of which priority is claimed.

 no such applications have been filed.

 x such applications have been filed as follows.

**EARLIEST FOREIGN APPLICATION(S), IF ANY FILED WITHIN 12 MONTHS
(6 MONTHS FOR DESIGN) PRIOR TO THIS U.S. APPLICATION**

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date of Filing</u>	<u>Priority Claimed Under 37 USC 119</u>
France	00.13497	October 20, 2000	Yes

**CLAIM FOR BENEFIT OF PRIOR U.S. PROVISIONAL APPLICATION(S)
(34 U.S.C. §119(e))**

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Codes, §119(e) of any United States provisional application(s) listed below:

PROVISIONAL APPLICATION NUMBER	FILING DATE
60/220,752	July 26, 2000

09 02956-071101

POWER OF ATTORNEY

As a named inventor, I hereby appoint the following attorneys to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith.

Stanley A. Marcus, Esq.
Reg. No. 24,425

William D. Mitchell, Esq.
Reg. No. 20,977

Royal E. Bright, Esq.
Reg. No. 26,845

Gilbert W. Rudman, Esq.
Reg. No. 27,589

Nicholas J. DeBenedictis, Esq.
Reg. No. 25,670

Send Correspondence To:
Gilbert W. Rudman
ATOFINA Chemicals, Inc.
Patent Department - 26th Floor
2000 Market Street
Philadelphia, PA 19103-3222

Direct Telephone Calls To:
Gilbert W. Rudman
(215) 419-7636

DECLARATION

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

SIGNATURE(S)

Full name of sole or first inventor: Christian BONARDI

Inventor's signature Christian Bonardi

Date July 4th, 2001 Country of Citizenship: France

Residence: Chemin du Clos Burtin
69230 Saint-Genis Laval, France

Full name of second joint inventor, if any: Pierre HEBRARD

Inventor's signature Pierre Hebrard

Date 4 juillet 2001 Country of Citizenship: France

Residence: rus Claude-Joseph Bonnet
69004 Lyon, France

CHECK PROPER BOX(ES) FOR ANY OF THE FOLLOWING ADDED PAGE(S)
WHICH FORM A PART OF THIS DECLARATION

- x Signature for third and subsequent joint inventors.
Number of pages added 5.
- Signature by administrator(trix), executor(trix) or
legal representative for deceased or
incapacitated inventor. Number of pages added .
- Signature for inventor who refuses to sign or cannot
be reached by person authorized under 37 CFR 1.47.
Number of pages added .
- Added pages to combined declaration and power of
attorney for divisional, continuation, or
continuation-in-part (CIP) application. Number of
pages added .

If no further pages form a part of this Declaration
then end this Declaration with this page and check
the following item

 This declaration ends with this page.

134
138

135
+39

SIGNATURE(S)

Full name of third joint inventor, if any: Richard PERES

Inventor's signature Richard Peres

Date July 5th, 2001 Country of Citizenship: France

Residence: 3, rue Jacques Level
04600 Saint-Auban sur Durance, France

09902956-071101

POWER OF ATTORNEY

As a named inventor, I hereby appoint the following attorneys to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith.

Stanley A. Marcus, Esq.
Reg. No. 24,425

William D. Mitchell, Esq.
Reg. No. 20,977

Royal E. Bright, Esq.
Reg. No. 26,845

Gilbert W. Rudman, Esq.
Reg. No. 27,589

Nicholas J. DeBenedictis, Esq.
Reg. No. 25,670

Send Correspondence To:
Gilbert W. Rudman
ATOFINA Chemicals, Inc.
Patent Department - 26th Floor
2000 Market Street
Philadelphia, PA 19103-3222

Direct Telephone Calls To:
Gilbert W. Rudman
(215) 419-7636

DECLARATION

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true, and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

SIGNATURE(S)

Full name of sole or ^{first} inventor: Kenneth Malone

Inventor's signature [Signature]

Date 7/10/79 Country of Citizenship: U.S.

Residence: Philadelphia, Philadelphia County, Pennsylvania

Full Address: 2104 Pennsylvania Avenue, 11-A
Philadelphia, PA 19130

Full name of ^{second} joint inventor, if any: Martin Nosowitz

Inventor's signature _____

Date _____ Country of Citizenship: U.S.

Residence: Berwyn, Montgomery County, Pennsylvania

Full Address: 554 Woodside Avenue
Berwyn, PA 19312

6 Jan 7/10/79

09902956:071101

136
740

POWER OF ATTORNEY

As a named inventor, I hereby appoint the following attorneys to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith.

Stanley A. Marcus, Esq.
Reg. No. 24,425

William D. Mitchell, Esq.
Reg. No. 20,977

Royal E. Bright, Esq.
Reg. No. 26,845

Gilbert W. Rudman, Esq.
Reg. No. 27,589

Nicholas J. DeBenedictis, Esq.
Reg. No. 25,670

Send Correspondence To:
Gilbert W. Rudman
ATOFINA Chemicals, Inc.
Patent Department - 26th Floor
2000 Market Street
Philadelphia, PA 19103-3222

Direct Telephone Calls To:
Gilbert W. Rudman
(215) 419-7636

DECLARATION

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

SIGNATURE(S)

Full name of sole or first inventor: Kenneth Malone

Inventor's signature _____

Date _____ Country of Citizenship: U.S.

Residence: Philadelphia, Philadelphia County, Pennsylvania

Full Address: 2104 Pennsylvania Avenue, 11-A
Philadelphia, PA 19130

Full name of ^{1st} second joint inventor, if any: Martin Nosowitz

Inventor's signature Martin Nosowitz

Date 7/3/57 Country of Citizenship: U.S.

Residence: Berwyn, Montgomery County, Pennsylvania

Full Address: 554 Woodside Avenue
Berwyn, PA 19312

7 5/10/01

OK-JA

09902956-071101

137
141

138
#42

SIGNATURE(S)

Full name of ^{8th} joint inventor, if any: Michael Mendolia

Inventor's signature Michael Mendolia

Date 7/6/01 Country of Citizenship: U.S.

Residence: Philadelphia, Philadelphia County, Pennsylvania

Full Address: 412 S. Jessup Street
Philadelphia, PA 19147

Full name of fourth joint inventor, if any: Peter Callais

Inventor's signature _____

Date _____ Country of Citizenship: U.S.

Residence: Collegeville, Montgomery County, Pennsylvania

Full Address: 1000 Cottonwood Drive
Collegeville, PA 19426

Full name of fifth inventor, if any: Barbara Stainbrook

Inventor's signature _____

Date _____ Country of Citizenship: U.S.

Residence: Collegeville, Montgomery County, Pennsylvania

Full Address: 639 Stewart Road
Collegeville, PA 19426

Full name of sixth inventor, if any: Jianfeng Lou

Inventor's signature _____

Date _____ Country of Citizenship: U.S.

Residence: Wayne, Montgomery County, Pennsylvania

Full Address: 268 Adams Drive
Wayne, PA 19087

8 8-7/14-

09 02956:071101

139
143

SIGNATURE(S)

Full name of third joint inventor, if any: Michael Mendolia

Inventor's signature _____

Date _____ Country of Citizenship: U.S.

Residence: Philadelphia, Philadelphia County, Pennsylvania

Full Address: 412 S. Jessup Street
Philadelphia, PA 19147

Full name of ^{fourth} joint inventor, if any: Peter Callais

Inventor's signature P. Callais

Date 7-3-01 Country of Citizenship: U.S.

Residence: Collegeville, Montgomery County, Pennsylvania

Full Address: 1000 Cottonwood Drive
Collegeville, PA 19426

Full name of ^{fifth} joint inventor, if any: Barbara Stainbrook

Inventor's signature Barbara Stainbrook

Date July 3, 2001 Country of Citizenship: U.S.

Residence: Collegeville, Montgomery County, Pennsylvania

Full Address: 639 Stewart Road
Collegeville, PA 19426

Full name of ^{sixth} joint inventor, if any: Jianfeng Lou

Inventor's signature Jianfeng Lou

Date July 6, 2001 Country of Citizenship: U.S.

Residence: Wayne, Montgomery County, Pennsylvania

Full Address: 268 Adams Drive
Wayne, PA 19087

09902 56-071101

9 for 7/6/01

140

PR 125-42



LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

**A TODOS AQUELLOS A QUIENES LA PRESENTE CONCIERNE:
DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS**

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

13 de septiembre de 2001

**LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE LA ANEXA A ESTA ES UNA COPIA FIEL
DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS
UNIDOS DE LOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA MAS
ADELANTE QUE SATISFACEN LOS REQUISITOS PARA QUE SE OTORQUE UNA FECHA
DE PRIORIDAD BAJO 35 USC 111..**

SOLICITUD NUMERO: 09/902,956

FECHA DE PRESENTACION: 11 de julio de 2001



**Por la Autoridad del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS**

**Firmado por
H. WILLIAMS**

Funcionario Certificador

141
~~146~~

**PROCESO MEJORADO PARA LA FABRICACIÓN DE CLORURO
POLIVINÍLICO IR 3629NP**

REFERENCIA A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional estadounidense Serie No. 60/220,752, radicada el 26 de julio de 2000 y la Solicitud francesa 00.13497 radicada el 20 de octubre de 2000.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la Invención

Esta invención se refiere a un proceso de polimerización de suspensión acuosa para la producción de productos poliméricos, en particular, cloruro polivinílico y PVDF con color mejorado; el proceso utiliza combinaciones de un detenedor con ciertos iniciadores de polimerización.

Descripción de la Técnica Anterior

Para la fabricación de cloruro polivinílico, es importante, en el área comercial, obtener el mejor rendimiento y la mejor calidad al costo más bajo. Tanto el iniciador como el detenedor pueden ser factores importantes. Idealmente, el PVC debe ser producido con un detenedor y un iniciador efectivos, baratos, no tóxicos, y que no se amarillenten.

Di 2-etilhexilperoxidicarbonato y di(secbutil)peroxidicarbonato (comercializados y designados como Lup 223 y Lup 225, respectivamente) son iniciadores económicos que son efectivos pero que le dan a PVC una coloración deficiente.

Los detenedores que se utilizan con mayor frecuencia para la polimerización de suspensión acuosa de cloruro vinílico son ATSC (tiosemicarbazona de acetona), bisfenol A (4,4'-isopropilidendifenol) e Irganox® 245 (2,4-dimetil-6-sec-hexadecilfenol), solo o como una mezcla con Irganox® 1076 [octadecil 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato]. Irganox® (en adelante IGX 1141) es una mezcla comercial de 80 partes por peso de Irganox® 245 y de 20

147
142

partes por peso de Irganox® 1076. Sin embargo, todos estos detenedores tiene algún inconveniente: deficiente solubilidad en agua, lentos para detener la polimerización y aspectos de toxicidad y manejo.

N,N-diethylhidroxilamina (DEHA) un compuesto representativo de hidroxilamina sustituida, se ha utilizado en la producción de PVC como un estabilizador de cloruro vinílico, como un "asesino" para deterter reacciones desbocadas, como un antiescamante, y cuando es agregado antes de iniciar a niveles bajos, para modificar la densidad del PVC (que se refiere algunas veces como que "atonta" el iniciador) o para prevenir la polimerización indeseada durante el periodo de "calentamiento".

Los compuestos de hidroxilamina también se conocen en la industria como detenedores de PVC; sin embargo, la mayoría de las pruebas indicaron que DEHA amarillentó el polímero.

La Patente estadounidense 3,222,334 (12-7-65) divulga en la especificación que las N,N-dialquilhidroxilaminas pueden ser utilizadas para detener la polimerización de la emulsión del cloruro vinílico. Sin embargo, no se dan ejemplos y no se observa la ventaja. La referencia sugiere que las dialquilhidroxilaminas son de "naturaleza no tóxica y no decolorante" pero esto se refiere al uso con varios tipos de caucho y se puede distinguir entre no decoloración y estabilización de color; lo primero sugiere que no hay participación en la formación de color, mientras que lo segundo implica una interferencia en los procesos de producción de color.

La Solicitud WO 98/517714 divulga el uso de etilhidroxilamina como un agente detenedor de polimerización radical libre. Sin embargo, se reivindica naturaleza novedosa por la supuesta "sorprendente no volatilidad" de etilhidroxilamina, así como su baja corrosividad y solubilidad en agua. Sin embargo, esta patente, si bien reivindica el uso de todas las polimerizaciones de radicales libres, solo trata la polimerización de emulsión de cauchos y todos los ejemplos tratan las comparaciones relacionadas con este tipo de procesos.

La Patente estadounidense 4,749,757 incluye el uso de DEHA (y otros inhibidores de polimerización) junto con PVA (un agente de suspensión) para aumentar simultáneamente la densidad y la porosidad del PVC manteniendo una baja concentración (preferiblemente entre 5 y 10 ppm) en el reactor. Sin embargo, DEHA no se divulga como un detenedor de PVC.

143
148

La Patente japonesa JP 02235912, de Kanolo y colaboradores, describe un "producto de reacción de DEHA, ciclopentadién y pirogalol" que cuando es aplicado a las paredes del reactor impide la formación de escama. Lo anterior se refiere a una solicitud conocida que explota las propiedades de hidroxilaminas como parte de un recubrimiento para impartir propiedades antiescamantes a las paredes de los reactores del PVC.

En la técnica también se conoce el uso de DEHA como un agente "asesino" para interrumpir la polimerización desbocada de cloruro vinílico. Debido a la excelente solubilidad de DEHA y con ello, su rápida dispersión en agua, DEHA es efectivo para interrumpir la polimerización de cloruro vinílico cuando, por ejemplo, se presenta una falla eléctrica y se detiene la agitación mecánica.

RESUMEN DE LA Invención

En la presente invención, se ha descubierto que las combinaciones del detenedor de hidroxilamina sustituida con ciertos iniciadores orgánicos ofrecen una excelente cinética de polimerización y una detención rápida y eficiente, resultando en altas producciones de polímero de alta calidad a bajo costo.

Cuando la resina de cloruro vinílico derivada del proceso arriba descrito es compuesta, la estabilidad térmica y el color del producto se encuentra algunas veces que el producto es mejor que la resina que se hizo sin ningún detenedor.

Otro aspecto de esta invención se refiere al mejoramiento del color de PVC extruido mediante la adición de hidroxilamina sustituida para calentar el estabilizador.

Otro aspecto de la invención se refiere a l proceso que ofrece una excelente cinética de polimerización y una detención rápida y eficiente, resultando en altas producciones de un polímero de alta calidad a bajo costo mediante el uso de combinaciones del detenedor hidroxilamina sustituida por alquilo con iniciadores de peroxidicarbonatos de dialquilo, tert-alcanoatos de peroxi y peróxidos de diacilo.

En otro aspecto de la invención, para la polimerización de suspensión acuosa del cloruro vinílico, solo o como mezcla con otro monómero vinílico, el iniciador de polimerización comprende al menos un compuesto escogido de

144
149

peroxidicarbonatos de dialquilo, tert-alcanoatos de peroxi y peróxidos de diacilo y su uso se hace como agente para detener la polimerización de un mono o dialquilhidroxilamina, cada radical de lo cual comprende de 1 a 4 átomos de carbono. Las resinas que se obtienen de este modo exhiben una blancura excelente.

Un aspecto final de la invención se refiere a la captación mejorada de un plastificante que ocurre cuando la detención se efectúa con mono o dialquilhidroxilaminas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Se ha descubierto que la combinación de un sistema iniciador que comprende al menos un compuesto escogido de peroxidicarbonatos de dialquilo, tert-alcanoatos de peroxi y peróxidos de diacilo y de un detenedor de polimerización compuesto por una hidroxilamina sustituida de mono o di-alquilo N hace posible no solo detener de manera eficiente la polimerización sino también, obtener, al mismo tiempo, un a resina de PVC de copolímero que resulte en materiales que exhiban excelente blancura. Además, en comparación con los detenedores convencionales, las hidroxilaminas sustituidas de mono y dialquilo tienen la ventaja de poderse diluir instantáneamente en agua a las concentraciones de trabajo sin agregar el estabilizador ni el solvente.

Por ello, un objeto materia de la invención es un proceso para la polimerización de suspensión acuosa de cloruro vinílico, solo o como mezcla con menos de 50% de otro monómero vinílico, caracterizado en que el iniciador de polimerización comprende al menos un compuesto escogido de peroxidicarbonatos de dialquilo, tert-alcanoatos de peroxi y peróxidos de diacilo y en que el detenedor de polimerización es una hidroxilamina sustituida de modo o dialquilo N, cada radical de lo cual comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

El sistema iniciador soluble en aceite que se utiliza generalmente, está compuesto por uno o más compuestos generadores de radicales que provocan la polimerización del componente del monómero. Por lo general, estos radicales resultan de la descomposición térmica de peróxidos de diacilo, peroxidicarbonatos de dialquilo o de tert-alcanoatos de peroxi. Es una práctica de la industria expresar la cantidad de iniciador(es) introducido(s) en la mezcla de la reacción por

145
150

el contenido total del oxígeno activo capaz de ser liberado por el sistema iniciador. Las cantidades totales de oxígeno activo que normalmente se utilizan son entre 0,0005 y 0,01 partes por peso, preferiblemente 0,0015 y 0,005 partes por peso, por 100 partes por peso del componente monómero. Cuando se utiliza una mezcla de iniciadores que tienen diferentes medias vidas para una temperatura en

Particular, la proporción de uno con respecto al otro puede variar entre 1 y 99% por peso, preferiblemente de 10 a 90%. A una temperatura idéntica, entre más iniciador se introduzca al medio de reacción, más rápida será la reacción. A una duración de polimerización idéntica, entre más alta sea la temperatura de la polimerización, menos iniciador permanecerá en el medio de reacción.

En un proceso de polimerización de suspensión acuosa llevado a cabo por lotes a nivel industrial, se aconseja detener la polimerización una vez se haya llegado a un grado determinado de conversión, con el fin de obtener un polímero estable y uniforme. En algunos casos puede ser necesario detener o hacer más lenta la reacción en la fase final de polimerización, es decir cuando la conversión llegue a valores mayores de 60% por masa, con el fin de evitar la exotermia final que es difícil de controlar con el solo intercambio de calor con las paredes (chaqueta o condensador).

En los peroxidicarbonatos de dialquilo, cada radical de alquilo puede comprender de 1 a 6 átomos de carbono y puede ser lineal, ramificado o cíclico. Como ejemplos no limitantes de este tipo de peroxidicarbonatos de dialquilo se pueden mencionar peroxidicarbonatos de dietilo, diisopropilo, di-n-propilo, dibutilo, dicetilo, dimiristilo, di(4-tert-butilciclohexil) o di(2-etilhexil). Se prefieren peroxidicarbonatos en los cuales cada radical de alquilo comprende de 6 a 16 átomos de carbono y más especialmente a peroxidicarbonato di(2-etilhexil).

Los peroxidicarbonatos de dialquilo utilizados de acuerdo con la invención están clasificados en la familia de iniciadores rápidos. Por lo general tienen una vida media de una hora a aproximadamente 56-67°C y por lo tanto, pueden ser utilizados para temperaturas de polimerización de cloruro vinílico entre 50 y 70°C.

Como ejemplos no limitantes de iniciadores muy rápidos de la familia de los tert-alcanoatos de peroxi, se pueden mencionar peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutil, peroxineodecanoato de cumilo, peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutil benceno de 1,3-di(2-neodecanoiloperoxiisopropilo). Los tert-

146
151

alcanoatos de peroxi muy rápidos tienen normalmente una media vida de una hora a aproximadamente 53-61°C.

Las hidroxilaminas, incluidos sustituidos N, útiles en esta invención incluye, más no están limitadas a las estructuras:



En donde R^1 y R^2 pueden ser el mismo o diferente y son seleccionados de: H, C_1 - C_4 , hidrocarburos, donde cada cadena puede ser ramificada, insaturada o que el hidrógeno sea sustituido con grupos funcionales tales como -OH, SO_3 - bencilo, amino, -SH, ceto, carboxilo y otros grupos funcionales de este tipo. Dos de R también pueden formar parte de una estructura cíclica, como en los compuestos de piperidinilo. Para sacar provecho, también se pueden utilizar mezclas de cualquiera de estos con otros de esta lista o con otros detenedores PVC tales como bisfenilo A.

La hidroxilamina sustituida utilizada de acuerdo con la invención como detenedor de polimerización se introduce entre 60 y 90% de conversión por masa, preferiblemente entre 70 y 80%, es decir, cuando haya comenzado la caída en presión. La cantidad de mono o dialquilhidroxilamina que se vaya a utilizar puede variar entre 0,0005 as 0,1 partes por peso y es preferiblemente entre 0,001 y 0,05 partes por peso por 100 partes por peso del componente del monómero.

Preferiblemente, el detenedor de polimerización de acuerdo con la invención, también puede escogerse de dialquilhidroxilaminas, siendo la dialquilhidroxilamina más preferida N,N-diatilhidroxilamina, debido a su solubilidad en agua, alta eficiencia y disponibilidad comercial.

Se entiende que el término "polimerización de suspensión acuosa" significa una polimerización llevada a cabo en la presencia de al menos un iniciador soluble en aceite, el componente del monómero (cloruro vinílico, solo o como mezcla con otro monómero vinílico) que se dispersa por medio mecánico en un medio acuoso que comprende al menos un agente de suspensión.

La proporción de cloruro vinílico en el componente del monómero es al menos 50% por peso, preferiblemente superior al 80%. Los monómeros vinílicos que pueden ser copolimerizados en suspensión acuosa con cloruro vinílico son bien conocidos y como ejemplos no limitantes se pueden mencionar ésteres vinílicos, tales como acetato vinílico, haluros de vinilideno, tales como cloruro de

147
152

vinilideno y fluoruro de vinilideno, ésteres acrílicos, tales como acrilato butílico y ésteres metacrílicos, tal como metacrilato metílico.

Los agentes de suspensión utilizados normalmente en la polimerización de la suspensión son coloides protectores conocidos, por ejemplo, polímeros solubles en agua, tales como alcoholes polivinílicos, óxidos de polietileno, derivados de celulosa solubles en agua, tales como metilcelulosa, polivinilpirrolidona, gelatina y copolímeros de acetato vinílico y anhídrido maléico. Estos agentes de suspensión pueden ser utilizados solos o en la forma de mezclas en cantidades generalmente entre 0,01 y 0,5 partes por peso, preferiblemente entre 0,04 y 0,2 partes por peso, por 100 partes por peso del componente del monómero.

Por lo general, se utiliza sistema para tamponar el pH del medio acuoso. Este sistema que es, por ejemplo, ácido cítrico para un pH ácido e hidrogencarbonato sódico para un pH básico, se emplea en una cantidad entre 0,01 y 0,2 partes por peso, preferiblemente entre 0,02 y 0,1 partes por peso, por 100 partes por peso del componente del monómero.

Las polimerizaciones de la suspensión acuosa del cloruro vinílico o de un componente del monómero basadas en cloruro vinílico, se hacen por lo general entre 45 y 80°C, preferiblemente entre 50 y 70°C, lo cual hace posible un amplio uso de los iniciadores de la familia de los peroxidicarbonatos de dialquilo.

Sin embargo, cuando la temperatura escogida para la polimerización no sea muy alta (entre 50 y 57°C), puede ser útil emplear una combinación de iniciadores que tengan diferentes medias vidas en las temperaturas escogidas, por ejemplo, que comprenda un peroxidicarbonato de dialquilo y un iniciador de la familia de los tert-alcanoatos de peroxi muy rápidos, o una combinación de iniciadores de la familia de los tert-alcanoatos de peroxi que comprenden un tert-alcanoato de peroxi rápido y un tert-alcanoato de peroxi muy rápido.

Cuando la temperatura escogida de la polimerización es levemente más alta (entre 56 y 63°C), puede ser útil emplear una combinación de iniciadores que tengan diferentes medias vidas a las temperaturas escogidas, por ejemplo, que comprendan un peroxidicarbonato de dialquilo un iniciador de la familia de los tert-dialcanoatos de peroxi rápidos, o una combinación de tert-alcanoatos de peroxi rápidos.

Por lo general, los tert-alcanoatos de peroxi rápidos tienen una media vida de una hora entre 61 y 71°C y por lo tanto, pueden ser utilizados para temperaturas de polimerización de cloruro vinílico entre 50 y 70°C. Como ejemplos no limitantes de tert-alcanoatos de peroxi rápidos, se pueden mencionar peroxineodecanoato de tert-butilo y peroxineodecanoato de tert-amilo.

En el caso de una temperatura de polimerización algo alta (entre 62 y 70°C), puede ser útil emplear una combinación de iniciadores con diferentes medias vidas a las temperaturas escogidas, por ejemplo, que comprendan un peroxidicarbonato de dialquilo o un tert-alcanoato de peroxi y un iniciador más bien bajo de la familia de los peróxidos de diacilo, tal como peróxido de dilauroilo.

El proceso según la invención puede hacerse de un modo conocido de por sí, que consiste por ejemplo, en disolver un coloide protector en un medio acuoso o en un componente del monómero, dispersar el iniciador de polimerización soluble en aceite en el medio acuoso, o disolverlo en el componente del monómero y disolver un sistema para tamponar el pH del medio acuoso. Los restos de oxígeno son retirados con el fin de tener un contenido residual de oxígeno disuelto en el agua entre 0,0005 y 0,05 partes por peso, preferiblemente entre 0,001 y 0,02 partes por peso, por 100 partes por peso de agua. El componente del monómero es introducido luego en el reactor y luego se agita la mezcla de la reacción y se lleva a una temperatura entre 45 y 80°C, preferiblemente entre 50 y 70°C.

Durante la polimerización no se requiere mantener constante la presión y la temperatura de la mezcla de la reacción. Un aumento programado de temperatura, bien sea al comienzo o al final del ciclo de polimerización, hace posible acelerar la velocidad de la descomposición de los iniciadores y la velocidad de la polimerización. Si se mantienen constantes la temperatura y esta presión, la polidispersión de las masas moleculares de las cadenas del polímero serán entre 1,8 y 2,5. En el caso de una polimerización con gradientes de temperatura programada por el tiempo que dure la polimerización, se observará una polidispersión entre 1,8 y 3,5.

La polimerización se termina agotando la fase líquida del monómero y ello se refleja por una modificación en el equilibrio líquido y de vapor del monómero y se observa una caída en presión. Al comienzo de la caída en presión, la conversión por masa del monómero está entre 65-75%.

149
15A

Una vez se termina la polimerización, el polímero formado es separado del medio acuoso y luego se escurre se seca. Este polímero existe generalmente en la forma de partículas de un tamaño de entre 80 y 250 micrómetros.

En una realización preferida de la presente invención, el cloruro vinílico es polimerizado en una suspensión como bien lo saben las personas versadas en la técnica, utilizando una cantidad de iniciador de peroxidicarbonato (o una mezcla de iniciadores que incluyen peroxidicarbonato y un peréster "rápido") óptimos para las condiciones y el reactor, y la suspensión es detenida por una cantidad calculada de alquilhidroxilamina, basada en una relación empírica, durante la caída de presión.

En una realización más preferida, el peróxido es di-2-etilhexilperoxidicarbonato y la alquilhidroxilamina es N,N-diethylhidroxilamina (DEHA).

En la presente invención hemos encontrado que tanto DEHA como dibutilhidroxilamina reaccionan con di-2-etilhexilperoxidicarbonato para acelerar su destrucción. Además, cuando se utiliza DEHA como detenedor para PVC de suspensión, la blancura de ese PVC se mejora algunas veces en comparación con el PVC hecho sin detenedores. Se encontró también que un exceso de DEHA agregado como detenedor resultará en un aumento en el color amarillento del polímero. Esto puede deberse a la naturaleza nucleofílica de la hidroxilamina. Por ello, la calidad del polímero depende de utilizar suficiente hidroxilamina para efectuar tanto una detención completa como una remoción completa del iniciador residual sin ningún exceso que cause decoloración. La cantidad correcta dependerá de las condiciones de polimerización, la cantidad del iniciador de peróxido utilizado y la naturaleza del peróxido.

Otro aspecto de esta invención es el uso de hidroxilaminas sustituidas para mejorar el color de PVC extruido cuando es agregado como un sinergista al estabilizador de calor. En una serie de experimentos, DEHA se hizo como un componente de la formulación del compuesto agregado a la resina de PVC antes de la extrusión. La proporción de DEHA varió entre 0 y 60 ppm de resina, y los resultados indicaron una reducción sinérgica de color cuando DEHA está presente por debajo de 60 ppm, especialmente aproximadamente 35 ppm. Cuando se agrega más de 60 ppm de DEHA, se observó un antagonismo. El rango preferido es entre 20y 50 ppm.

150
TS

En el método de la presente invención, la hidroxilamina sustituida se utiliza como un detenedor al final de la reacción y se logra una captación más alta del plastificante.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la invención y no pretenden ser exhaustivos ni limitar la misma a la forma exacta que se divulga. Teniendo en cuenta la especificación y los ejemplos serán posibles muchas otras variaciones y modificaciones. Salvo indicación al contrario, las partes y los porcentajes que se muestran se expresan por peso.

EJEMPLO 1 (control)

Se introducen 14 kg de agua desmineralizada, 2,52 g de ácido cítrico, 3,73 g de alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de 78% molar, 3,73 g de alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de 72% molar, 8,08 g de una solución acuosa (que comprende el 39% del material activo) de alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de 55% molar y 13,63 de una emulsión de peroxidicarbonato de di(2-etilhexil) que comprende 40% de material activo (Luperox® EN40) a temperatura ambiente y agitando (250 rpm) en un reactor con una capacidad de 30 litros, el cual está equipado con un agitador del tipo impulsor que comprende tres brazos y una chaqueta. El contenido del oxígeno activo es entonces 28 ppm con respecto al peso del monómero de cloruro vinílico (VCM) que se cargará posteriormente.

Una vez se cierra el reactor, el mismo es colocado bajo vacío parcial (6,66 kPa absoluto) y dicho vacío se mantiene durante 15 minutos. Posteriormente, se lleva la agitación a 330 rpm y luego se introducen 9 kg de VCM.

La calefacción es regulada mediante la circulación de agua fría en la chaqueta para alcanzar en 30 minutos, la temperatura de polimerización de 56,5°C. En el momento en que el medio de polimerización llegue a 456,5C se considera como el comienzo de la polimerización (tiempo = t_0) y en este instante la presión (P_0) se toma como referencia.

Luego de polimerizar durante 30 minutos (es decir en el tiempo $t_0 + 30$ minutos), se introducen continuamente 4 kg en el reactor con una velocidad de flujo constante de 1,2 kg/h para mejorar el intercambio de calor manteniendo al mismo tiempo constante el área de intercambio de la superficie de la chaqueta y

157/150

para reducir la viscosidad de la suspensión acuosa una vez se haya hecho el 60% de la conversión del VCM en PVC; dicha conversión es calculada por un equilibrio de calor determinado en los límites del reactor.

El agotamiento de la fase de gas de VCM en el reactor se refleja por una caída en presión entre 65 y 70% en la conversión. Tan pronto como la presión haya caído en 1 bar con respecto a P₀, la polimerización es detenida mediante un enfriamiento rápido del medio inyectando agua fría a la chaqueta.

El contenido residual de peroxidicarbonato de di(2-etilhexil) es de aproximadamente 90 ppm por peso con respecto al peso inicial del monómero.

Posteriormente, el VCM residual es retirado del medio de reacción mediante técnicas convencionales de regresar a la presión atmosférica (desgasificación) y en seguida, los restos de VCM son removidos mediante desgasificación a un vacío de 13,33 kPa a 50°C (agitando)

La resina de PVC que se obtiene de este modo (valor K = 67) es escurrida y secada durante 6 horas en una cama fluidizada con una corriente de aire seco calentado a 50°C y tamizada en una malla de 500 µm.

El índice de coloración de esta resina en una placa prensada o Placa Prensada de Índice Blanco (WIPP) (*White Index Pressed Plate*) se evalúa de la siguiente forma:

Se mezclan 150 g de resina en un mezclador Brabender de 600 ml durante 5 minutos a 50 rpm y a 96°C con 12 g de una solución de 1 parte de ftalato de dioctilo en 17 partes de MOK (solución de estabilización térmica basada en estaño en la forma líquida vendida por Ciba). Se retira la mezcla del mezclador y por medio de un dispositivo prensador Weber y a más tardar en los siguientes 15 minutos, se prensan 20 g de la mezcla durante 2 minutos a 184°C y bajo 300 bar en un molde con un diámetro de 70 mm y un espesor de 3 mm entre dos láminas de aluminio de un espesor de 0,05 mm. La placa que se obtiene es luego enfriada en agua durante 45 segundos y luego, dentro de un lapso de 30 a 90 minutos luego de prensarla se mide su coloración con el dispositivo D 25 M DP 9000 de Hunterlab y se expresa de acuerdo con la norma ASTM E 313 en WIPP mediante la fórmula:

$$WIPP = (L/100) (L-5,71 \text{ lb})$$

152
15

Los valores L y b los suministra el dispositivo.

EJEMPLO 2

Se hizo la polimerización como en el Ejemplo 1, salvo que tan pronto como la caída en la presión llegó a 0,3 bar (es decir, a $P_0 = 0,3$ bar), se inyectó una solución acuosa de DEHA al 1,35% al medio de reacción durante 2 minutos, en una proporción de 100, 150, 175, 200 y 300 ppm por peso de DEHA respectivamente, en relación con el peso inicial de VCM y el medio de reacción se mantuvo a $56,5^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos antes de que se enfriara. La desgasificación, la remoción, el drenaje, el secado y el tamizado se hicieron posteriormente igual que en el Ejemplo 1 y las resinas PVC que se obtuvieron de esta forma se evaluaron en WIPP de acuerdo con la misma prueba.

1. Tabla 1

Carga inicial (ppm)	Tiempo de polimeriz. (min)	Detenedor DEHA utilizado (ppm)	$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
600	230	0	41	35
600	230	100	20	38
600	215	150	17	49
600	220	175	1	39
600	205	200	0	44
600	205	300	0	42

Los resultados indican que el color de PVC medido por WIP mejora con el uso de EHA como detenedor, y que la mejora depende de la cantidad de DEHA que se utilice. Demasiado DEHA no significa ningún beneficio y de hecho, puede reversar el mejoramiento del color.

EJEMPLOS 3 a 8 (comparativos)

Se repitió el Ejemplo 2 pero reemplazando la solución DEHA acuosa con una solución de varios compuestos conocidos como detenedores, a saber:

- bisfenol A (BPA) utilizado en la forma de una solución metanólica al 35%, en una proporción de 70 ppm por peso de BP con respecto al peso inicial de VCM (Ejemplo 3).
- Irganox® 1141 (IGX 1141), el cual se provee en la forma de una solución al 8% en un aceite de soya epoxidizado, en una proporción de 620 ppm por peso de IGX 1141 con respecto al peso inicial de VCM (Ejemplo 4).
- butil hidroxi anisol (BHA) utilizado en la forma de una solución metanólica al 3%, en una proporción de 76 ppm por peso de BHA con respecto al peso inicial de VCM (Ejemplo 5).
- Alfa-metilestireno (alfaMS) utilizado en la forma de una solución metanólica al 2%, en una proporción de 196 ppm por peso de alphaMSA con respecto al peso inicial de VCM (Ejemplo 6).
- Nitrito sódico utilizado en la forma de una solución acuosa al 1% en una proporción de 116 ppm por peso de NaNO_2 con respecto al peso inicial de VCM (Ejemplo 7).
- Sal de amonio de N-nitrosufenil-hidroxilamina (Cupferon) en la forma de una solución acuosa al 2,5%, en una proporción de 65 ppm por peso de Cupferon con respecto al peso inicial de VCM (Ejemplo 8).

La siguiente tabla resume los ejemplos comparativos 3 a 8:

Ejemplo	Detenedor			$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
	naturaleza	Cantidad por peso	Cantidad molar		
3	BPA	370 ppm	15 mol	0	46
4	IGX 1141	620 ppm	15 mol	3	47
5	BHA	76 ppm	4 mol	0	48
6	AlphaMS	196 ppm	15 mol	0	33
7	NaNO_2	116 ppm	15 mol	0	Opaco
8	Cupferon	65 ppm	4 mol	0	Opaco

BPA (Ejemplo 3), IGX 114 (Ejemplo 4) y BHA (Ejemplo 5) resultan en resinas con un índice blanco cercano al del Ejemplo 2 con 150 ppm de DEHA. Sin

154
X

embargo, estos detenedores tienen la inconveniencia de que no son lo suficientemente solubles en agua por lo tanto tienen que se utilizados en una solución metanólica. AlphMS (Ejemplo 6) presenta la misma inconveniencia y además lleva a un índice blanco deficiente.

El nitrito sódico y Cupferon (Ejemplos 7 y 8) son lo suficientemente solubles en agua, pero llevan a resinas opacas.

EJEMPLO 9 (control)

La polimerización se hizo como en el Ejemplo 1 pero reemplazando la mitad (300 ppm) del peroxidicarbonato de di-(2-etilhexil) con 350 ppm de peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutil en la forma de un 50% por solución de masa en isododecano.

La duración de la polimerización es idéntica a la del Ejemplo 1. El contenido residual de peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutil y de peroxidicarbonato de di(2-etilhexil) son 7 ppm y 43 ppm, respectivamente.

EJEMPLO 10

La polimerización se hizo como en el Ejemplo 9, salvo que tan pronto como la caída en presión llevó a 0,3 bar (es decir a $P_0 - 0,3$ bar), se inyectó una solución de DEHA al 1,35% en el medio de reacción durante 2 minutos en una proporción de 50 ppm de DEHA con respecto al peso inicial de VCM y se mantuvo el medio de reacción a 56,5°C durante 15 minutos antes de que se enfriara. La desgasificación, la remoción, el drenaje, el secado y el tamizado se hicieron posteriormente igual que en el Ejemplo 1.

La siguiente tabla resume los resultados de los Ejemplos 9 y 10.

Ejemplo	DEHA agregado	$\Delta P/\Delta t$ m(bar/min)	WIPP
9	ninguno	34	35
10	50 ppm	25	49

155
#10

Un efecto de DEHA como agente que regula la polimerización se observa solo con 50 ppm. Se mejora el índice blanco de la resina.

EJEMPLO 11 (control)

La polimerización se hizo como en el Ejemplo 1, salvo reemplazando los 600 ppm de peroxidicarbonato de di(2-etilhexil) con 600 ppm de peroxineodecanoato de tert-butilo en la forma de un 50% por solución de masa en isododecano.

La duración de la polimerización es similar a la del Ejemplo 1. El contenido residual de peroxineodecanoato de tert-butilo es de aproximadamente 180 ppm.

EJEMPLO 12

La polimerización se hizo como en el Ejemplo 11, salvo que tan pronto como la caída en presión llegó a 0,3 bar (es decir a $P_0 - 0,3$ bar) se inyectó una solución de DEHA al 1,35% en el medio de reacción durante 2 minutos en una proporción de 50 ppm de DEHA con respecto al peso inicial de VCM y se mantuvo el medio de reacción a 56,5°C durante 15 minutos antes de que se enfriara. La desgasificación, la remoción, el drenaje, el secado, el tamizado y la medición se hicieron posteriormente igual que en el Ejemplo 1.

La siguiente tabla resume los resultados de los Ejemplos 11 y 12.

Ejemplo	DEHA agregado	$\Delta P/\Delta t$ m(bar/min)	WIPP
11	ninguno	35	50
12	50 ppm	25	50

Un efecto de DEHA como agente que regula la polimerización se observa solo con 50 ppm. Se mantiene el índice blanco de la resina.

156
101

EJEMPLO 13 (control)

La polimerización se hizo como en el Ejemplo 1 pero reemplazando la mitad (300 ppm) del peroxidicarbonato de tert-butilo con 350 ppm de peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutil en la forma de un 50% por solución de masa en isododecano.

La duración de la polimerización es idéntica a la del Ejemplo 11. El contenido residual de peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutil y de peroxidicarbonato de tert-butilo es de aproximadamente 7 ppm y de 90 ppm respectivamente.

EJEMPLO 14

La polimerización se hizo como en el Ejemplo 13, salvo que tan pronto como la caída en presión llegó a 0,3 bar (es decir a $P_0 - 0,3$ bar) se inyectó una solución de DEHA al 1,35% en el medio de reacción durante 2 minutos en una proporción de 50 ppm de DEHA con respecto al peso inicial de VCM y se mantuvo el medio de reacción a 56,5°C durante 15 minutos antes de que se enfriara. La desgasificación, la remoción, el drenaje, el secado, el tamizado y la medición de WIPP se hicieron posteriormente igual que en el Ejemplo 1.

La siguiente tabla resume los resultados de los Ejemplos 13 y 14.

Ejemplo	DEHA agregado	$\Delta P/\Delta t$ m(bar/min)	WIPP.
13	ninguno	23	48
14	50 ppm	18	48

Un efecto de DEHA como agente que regula la polimerización se observa solo con 50 ppm. Se mantiene el índice blanco de la resina.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la polimerización de suspensión acuosa de cloruro vinílico, solo o como una mezcla con menos de 50% de otro monómero vinílico, caracterizado en que el iniciador de la polimerización comprende al menos un compuesto escogido de peroxidicarbonatos de dialquilo, tert-alcanoatos de peroxi y peróxidos de diacilo y en que el uso se hace como un agente regulador de polimerización o detenedor, de una hidroxilamina N sustituida mono o dialquilo; en el cual cada radical de alquilo comprende de 1 a 4 átomos de carbono.
2. El proceso de la Reivindicación 1, en el cual el agente regulador de polimerización o detenedor es una dialquilhidroxilamina, en donde cada radical de alquilo comprende de 1 a 4 átomos de carbono.
3. El proceso de la Reivindicación 2, en donde el detenedor es dietilhidroxilamina.
4. El proceso de la Reivindicación 1, en el cual cada radical de alquilo del peroxidicarbonato de dialquilo comprende de 1 a 16 átomos de carbono.
5. El proceso de la Reivindicación 4, en donde el radical de alquilo tiene 8 átomos de carbono.
6. El proceso de la Reivindicación 4, en el cual el iniciador de polimerización es peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo)
7. El proceso de la Reivindicación 1, en el cual el iniciador de polimerización comprende un peroxidicarbonato de dialquilo y un tert-alcanoato de peroxi muy rápido.
8. El proceso de la Reivindicación 7 en el cual el tert-alcanoato de peroxi muy rápido es peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo.
9. El proceso de la Reivindicación 1, en el cual el iniciador de polimerización comprende un peroxidicarbonato de dialquilo y un tert-alcanoato de peroxi rápido.
10. El proceso de la Reivindicación 1, en el cual el iniciador de polimerización es una mezcla de peroxidicarbonato de dialquilo o de un tert-alcanoato de peroxi con peróxido de diacilo.

11. El proceso según la Reivindicación 10, en el cual el tert-alcanoato de peroxi es peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutil.
12. El proceso según la Reivindicación 1, en el cual el iniciador de polimerización es una mezcla de dos tert-alcanoatos de peroxi rápido o una mezcla de un tert-alcanoato de peroxi muy rápido.
13. El proceso según la Reivindicación 12, en el cual el tert-alcanoato de peroxi muy rápido es peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutil.
14. Los polímeros y los copolímeros basados en cloruro vinílico los cuales son obtenidos mediante un proceso según la Reivindicación 1.

159
16

RESUMEN

En el proceso según la invención para la polimerización de suspensión acuosa de cloruro vinílico, solo o como mezcla con otro monómero vinílico, el iniciador de polimerización comprende al menos un compuesto escogido de peroxidicarbonatos de dialquilo, tert-alcanoatos de peroxi y peróxidos de diacilo y su uso es como agente para detener la polimerización de hidroxilamina mono o disustituida. Las resinas que se obtienen con ello exhiben un color y una estabilidad calorífica mejorados.

160
765

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

03 AOUT 2001

Fait à Paris, le _____

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIÈGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75006 PARIS cedex 06
Téléphone : 33 (1) 53 04 93 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 99 30
www.inpi.fr



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INTELLECTUELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75000 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11384*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir soigneusement à l'encre noire

DS 940 W / 20000

REMARQUE DES PIÈCES DATE 20 OCT 2000 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0013497 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 20 OCT. 2000 Vos références pour ce dossier (facultatif) AM 1682 - JL/NB		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ■ ATOFINA DRD/DPI Cours Michelet - La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE Cedex FRANCE Attn Jean LEBOULENGER ■	
Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		☒	
Demande de certificat d'utilité		☐	
Demande divisionnaire		☐	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou équivalents maximum) POLYMERISATION EN SUSPENSION AQUEUSE DU CHLORURE DE VINYLE SEUL OU EN MELANGE AVEC UN AUTRE MONOMERE VINYLIQUE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° ☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		☐ S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0	
Code APE-NAF		. . .	
Adresse	Rue	4/8, cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.80	
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)			



**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

NOMME DES PIÈCES		Réserve à l'INPI	
DATE		20 OCT 2000	
LIEU		75 INPI PARIS	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		0013497	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		AM 1682 - JL/NB	
6 MANDATAIRE			
Nom		LEBOULENGER	
Prénom		Jean	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 08901	
Adresse	Rue	4/8, cours Michelet La Défense 10	
	Code postal et ville	92091	PARIS LA DEFENSE CEDEX
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.26	
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		☐ Oui ☒ Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		☒ ☐	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques ☐ Oui ☒ Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques ☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) ☐ Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suius», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
 Jean LEBOULENGER		M. ROCHET	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75000 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

162
167
N° 11235°02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1./1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir soigneusement à l'encre noire

09 113 10 / 1123500

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 1682 - JLNB	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0013497	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères en espaces réservés) POLYMERISATION EN SUSPENSION AQUEUSE DU CHLORURE DE VINYLE SEUL OU EN MELANGE AVEC UN AUTRE MONOMERE VINYLIQUE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» s'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BONARDI	
Prénoms		Christian	
Adresse	Rue	37, Chemin du Clos Burtin	
	Code postal et ville	69230	SAINT-GENIS LAVAL
Société d'appartenance (facultatif)		ATOFINA	
Nom		HEBRARD	
Prénoms		Pierre	
Adresse	Rue	22, Rue Claude-Joseph BONNET	
	Code postal et ville	69004	LYON
Société d'appartenance (facultatif)		ATOFINA	
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Jean LEBOULENGER			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

DESCRIPTION

La présente invention concerne la fabrication de polymères et copolymères à base de chlorure de vinyle par polymérisation en suspension aqueuse du chlorure de vinyle seul ou en mélange avec un autre monomère vinylique.

Par polymérisation en suspension aqueuse, on entend une polymérisation réalisée en présence d'au moins un amorceur oléosoluble, la composante monomère (chlorure de vinyle seul ou en mélange avec un autre monomère vinylique) étant dispersée par des moyens mécaniques dans un milieu aqueux contenant au moins un agent de suspension.

Dans la composante monomère, la proportion de chlorure de vinyle est d'au moins 50 % en poids, de préférence supérieure à 80 %. Les monomères vinyliques copolymérisables en suspension aqueuse avec le chlorure de vinyle sont bien connus et, à titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, les halogénures de vinylidène tels que le chlorure de vinylidène et le fluorure de vinylidène, les esters acryliques comme l'acrylate de butyle et les esters méthacryliques comme le méthacrylate de méthyle.

Les agents de mise en suspension généralement utilisés dans la polymérisation en suspension sont les colloïdes protecteurs connus, par exemple les polymères solubles dans l'eau comme les alcools polyvinyliques, les oxydes de polyéthylène, les dérivés cellulosiques solubles dans l'eau comme la méthyl-cellulose, la polyvinyl-pyrrolidone, la gélatine et les copolymères acétate de vinyle-anhydride maléïque. Ces agents de mise en suspension peuvent être utilisés seuls ou sous forme de mélanges en quantités généralement comprises entre 0,01 et 0,5 parties en poids, de préférence entre 0,04 et 0,2 parties en poids, pour 100 parties en poids de composante monomère.

Un système tamponnant le pH du milieu aqueux est généralement utilisé. Ce système qui est par exemple l'acide citrique pour un pH acide et l'hydrogénocarbonate de sodium pour un pH basique, est employé en une quantité comprise entre 0,01 et 0,2 partie en poids, de préférence entre 0,02 et 0,1 partie en poids, pour 100 parties en poids de composante monomère.

Le système amorceur oléosoluble habituellement utilisé est constitué d'un ou plusieurs composés générateurs de radicaux enclenchant la polymérisation de la

composante monomère. Ces radicaux sont généralement issus de la décomposition thermique de peroxydes de diacycle, de peroxydicarbonates de dialkyle ou de peroxy-tert-alcanoates. Il est d'usage industriellement d'exprimer la quantité d'amorceur(s) introduite dans le mélange réactionnel par la teneur globale en oxygène actif susceptible d'être libéré par le système amorceur. Les quantités totales en oxygène actif généralement utilisées sont comprises entre 0,0005 et 0,01 partie en poids, de préférence entre 0,0015 et 0,005 partie en poids, pour 100 parties en poids de composante monomère. Lorsque l'on utilise un mélange d'amorceurs ayant des temps de demi-vie différents pour une température donnée, la proportion de l'un par rapport à l'autre peut aller de 1 à 99 % en poids, de préférence de 10 à 90 %. A température identique, plus il y aura d'amorceur introduit dans le milieu réactionnel plus la réaction sera rapide. A durée de polymérisation identique, plus la température de polymérisation sera élevée, moins il restera d'amorceur dans le milieu réactionnel.

Dans un procédé de polymérisation en suspension aqueuse, industriellement mis en œuvre en mode discontinu (batch), il est généralement souhaitable d'arrêter la polymérisation après avoir atteint un taux de conversion prédéterminé de façon à obtenir un polymère stable et uniforme. Il peut aussi s'avérer parfois nécessaire d'arrêter ou ralentir la réaction dans la phase finale de polymérisation, c'est-à-dire lorsque la conversion a atteint des valeurs supérieures à 60 % massiques pour éviter des exothermies finales difficilement maîtrisables par un simple échange thermique aux parois (double enveloppe ou condenseur).

Les agents d'arrêt (ou "short-stoppers") les plus couramment utilisés pour la polymérisation en suspension aqueuse du chlorure de vinyle sont l'ATSC (acétone-thiosemicarbazone), le bisphénol A (4,4'-isopropylidènediphénol) et l'Irganox® 245 (2,4-diméthyl-6-sec-hexadécylphénol) seul ou en mélange avec l'Irganox® 1076 [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle. L'Irganox® 1141 (ci-après IGX 1141) est un mélange commercial de 80 parties en poids d'Irganox® 245 et de 20 parties en poids d'Irganox® 1076. Cependant, ces agents ne donnent pas entière satisfaction et on cherche actuellement à les remplacer par des composés plus faciles à mettre en œuvre (solubilité en milieu aqueux) et au moins aussi efficaces.

Il a maintenant été trouvé que la combinaison d'un système amorceur comprenant au moins un composé choisi parmi les peroxydicarbonates de dialkyle, les peroxy-tert-alcanoates et les peroxydes de diacycle, et d'un agent d'arrêt de poly-

mérisation constitué par une mono- ou dialkylhydroxylamine permet non seulement d'arrêter efficacement la polymérisation, mais aussi d'obtenir en même temps une résine PVC ou de copolymère conduisant à des matériaux présentant une excellente blancheur. De plus, par rapport aux agents d'arrêt usuels, les mono- et dialkylhydroxylamines présentent l'avantage d'être instantanément hydrodiluable aux concentrations utiles sans ajout de stabilisant ou de solvant.

L'invention a donc pour objet un procédé de polymérisation en suspension aqueuse du chlorure de vinyle seul ou en mélange avec moins de 50 % d'un autre monomère vinylique, caractérisé en ce que l'amorceur de polymérisation comprend au moins un composé choisi parmi les peroxydicarbonates de dialkyle, les peroxy-tert-alcanoates et les peroxydes de diacycle, et en ce que l'agent d'arrêt de polymérisation est une mono- ou dialkylhydroxylamine dont chaque radical alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone.

De manière générale, les polymérisations en suspension aqueuse du chlorure de vinyle ou d'une composante monomère à base de chlorure de vinyle sont conduites entre 45 et 80°C, de préférence entre 50 et 70°C, ce qui permet une très large utilisation des amorceurs de la famille des peroxydicarbonates de dialkyle.

Dans les peroxydicarbonates de dialkyle, chaque radical alkyle peut contenir de 2 à 16 atomes de carbone et être linéaire, ramifié ou cyclique. Comme exemples non limitatifs de tels peroxydicarbonates de dialkyle, on peut mentionner les peroxydicarbonates de diéthyle, de di-isopropyle, de di-n-propyle, de dibutyle, de dicétyl, de dimyristyle, de di(4-tert-butylcyclohexyle) ou de di(2-éthylhexyle). On préfère les peroxydicarbonates dont chaque radical alkyle contient de 6 à 16 atomes de carbone et, plus particulièrement, le peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle).

Les peroxydicarbonates de dialkyle utilisés selon l'invention sont classés dans la famille des amorceurs rapides. Ils ont de manière générale une demi-vie de 1 heure aux alentours de 56-67°C et peuvent donc être utilisés pour des températures de polymérisation du chlorure de vinyle comprises entre 50 et 70 °C.

Cependant, lorsque la température de polymérisation choisie est peu élevée (entre 50 et 57°C), il peut s'avérer utile d'employer une combinaison d'amorceurs ayant des temps de demi-vie différents aux températures choisies, contenant par exemple un peroxydicarbonate de dialkyle et un amorceur de la famille des peroxy-

1564
169

tert-alcanoates très rapides, ou une combinaison d'amorceurs de la famille des peroxy-tert-alcanoates comprenant un rapide et un très rapide.

Les peroxy-tert-alcanoates très rapides ont de manière générale une demi-vie de 1 heure aux alentours de 53-61°C. Comme exemples non limitatifs d'amorceurs très rapides de la famille des peroxy-tert-alcanoates, on peut citer le peroxy-néodécanoate de 1,1-diméthyl-3-hydroxybutyle, le peroxy-néodécanoate de cumyle, le peroxy-néodécanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle et le 1,3-di(2-néodéca-noylperoxy-isopropyl)benzène.

Lorsque la température de polymérisation choisie est un peu plus élevée (entre 56 et 63°C), il peut s'avérer utile d'employer une combinaison d'amorceurs ayant des temps de demi-vie différents aux températures choisies, contenant par exemple un peroxydicarbonate de dialkyle et un amorceur de la famille des peroxy-tert-alcanoates rapides, ou une combinaison de peroxy-tert-alcanoates rapides.

Les peroxy-tert-alcanoates rapides ont de manière générale une demi-vie de 1 heure entre de 61 et 71°C et peuvent donc être utilisés pour des températures de polymérisation du chlorure de vinyle comprises entre 50 et 70 °C. Comme exemples non limitatifs de peroxy-tert-alcanoates rapides, on peut citer le peroxy-néodécanoate de tert-butyle et le peroxy-néodécanoate de tert-amyle.

Dans le cas d'une température de polymérisation assez élevée (entre 62 et 70°C), il peut s'avérer utile d'employer une combinaison d'amorceurs ayant des temps de demi-vie différents aux températures choisies, contenant par exemple un peroxydicarbonate de dialkyle ou un peroxy-tert-alcanoate rapide et un amorceur plutôt lent de la famille des peroxydes de diacycle comme le peroxyde de dilauroyle.

L'agent d'arrêt de polymérisation ("short-stopper") selon l'invention est de préférence choisi parmi les dialkylhydroxylamines, la dialkylhydroxylamine plus particulièrement préférée étant la diéthylhydroxylamine.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre de façon connue en soi, consistant par exemple à dissoudre un colloïde protecteur dans un milieu aqueux ou une composante monomère, à disperser l'amorceur de polymérisation oléosoluble dans le milieu aqueux ou à le dissoudre dans la composante monomère, et à dissoudre un système tamponnant le pH du milieu aqueux. Les traces d'oxygène sont éliminées de manière à avoir une teneur résiduelle en oxygène dissous dans l'eau comprise entre 0,0005 et 0,05 partie en poids, de préférence entre 0,001 et

0,02 partie en poids, pour 100 parties en poids d'eau. La composante monomère est ensuite introduite dans le réacteur, puis le mélange réactionnel est agité et porté à une température comprise entre 45 et 80°C, de préférence entre 50 et 70°C.

Pendant la polymérisation, il n'est pas nécessaire de maintenir à des valeurs constantes la pression et la température du mélange réactionnel. Une augmentation de température programmée soit en début, soit à la fin du cycle de polymérisation permet d'accélérer la vitesse de décomposition des amorceurs et la vitesse de polymérisation. Si cette température et cette pression sont maintenues constantes, la polydispersité des masses moléculaires des chaînes polymères sera comprise entre 1,8 et 2,5. Dans le cas d'une polymérisation avec des rampes de températures programmées sur toute la durée de polymérisation, on observera une polydispersité comprise entre 1,8 et 3,5.

La polymérisation se termine par appauvrissement de la phase de monomère liquide et cela se traduit par une modification de l'équilibre liquide / vapeur en monomère et une chute de pression est observée. A l'amorce de la chute de pression, la conversion massique en monomère est voisine de 65-75 %.

La mono- ou dialkylhydroxylamine utilisée selon l'invention comme agent d'arrêt de polymérisation est introduite entre 60 et 90 % de conversion massique, de préférence entre 70 et 80 % c'est-à-dire lorsque la chute de pression est déjà engagée. Pour 100 parties en poids de composante monomère, la quantité de mono- ou dialkylhydroxylamine à utiliser peut aller de 0,0005 à 0,1 partie en poids et est de préférence comprise entre 0,001 et 0,05 partie en poids.

Une fois la polymérisation terminée, on sépare le polymère formé du milieu aqueux, puis on l'essore et le sèche. Il se présente généralement sous forme de particules d'une granulométrie de l'ordre de 80 à 250 micromètres.

Dans les exemples suivants qui illustrent l'invention sans la limiter, les parties et pourcentages indiqués sont exprimés en poids sauf mention contraire.

EXEMPLE 1 (témoin)

Dans un réacteur d'une capacité de 30 litres, équipé d'un agitateur de type Impeller à 3 branches et d'une double enveloppe, on introduit à température ambiante et sous agitation (250 t/min) 14 kg d'eau déminéralisée, 2,52 g d'acide citrique, 3,73 g d'alcool polyvinylique ayant un taux d'hydrolyse de 78 % molaires,

3,73 g d'alcool polyvinylique ayant un taux d'hydrolyse de 72 % molaires, 8,08 g d'une solution aqueuse (à 39 % de matière active) d'alcool polyvinylique ayant un taux d'hydrolyse de 55 % molaires, et 13,63 g d'une émulsion de peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle) à 40 % de matière active (Luperox® 223 EN40). La teneur en oxygène actif est alors de 28 ppm par rapport au poids du chlorure de vinyle monomère (CVM) qui sera ensuite chargé.

Après avoir fermé le réacteur, on le met sous vide partiel (6,66 kPa absolus) que l'on maintient pendant 15 minutes. On porte ensuite l'agitation à 330t/min et on introduit alors 9 kg de CVM.

10 Par circulation d'eau froide dans la double enveloppe, on règle le chauffage pour atteindre en 30 minutes la température de polymérisation de 56,5°C. Le moment où le milieu de polymérisation atteint 56,5°C est considéré comme le début de la polymérisation (temps = t_0) et la pression à cet instant (P_0) est alors prise en référence.

15 Après 30 minutes de polymérisation (soit au temps $t_0 + 30$ min), on introduit en continu dans le réacteur 4 kg d'eau avec un débit constant de 1,2 kg/h, pour améliorer l'échange thermique en maintenant constante la surface d'échange de la double enveloppe et pour diminuer la viscosité de la suspension aqueuse après 60 % de conversion du CVM en PVC, conversion calculée par un bilan calorifique établi aux bornes du réacteur.

L'appauvrissement de la phase gaz CVM du réacteur se traduit par une baisse de pression entre 65 et 70 % de conversion. Dès que la pression a chuté de 1 bar par rapport à P_0 , la polymérisation est arrêtée par refroidissement rapide du milieu au moyen d'eau froide injectée dans la double enveloppe.

25 La teneur résiduelle en peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle) est d'environ 90 ppm en poids par rapport au poids initial de monomère.

Le CVM résiduel est ensuite éliminé du milieu réactionnel par les techniques classiques de remise à pression atmosphérique (dégazage) et les traces de CVM sont ensuite éliminées par un dégazage sous vide de 13,33 kPa à 50°C (stripping).

30 La résine PVC ainsi obtenue (valeur $K = 67$) est alors essorée, séchée durant 6 heures en lit fluidisé par un courant d'air sec chauffé à 50°C et tamisée sur toile de 500 μ m.

L'indice de coloration de cette résine sur plaque pressée ou WIPP (White Index Pressed Plate) est évalué en opérant comme suit:

Dans un mélangeur BRABENDER de 600 ml, on mélange pendant 5 minutes à 50 t/min et à 96°C 150 g de résine avec 12 g d'une solution de 1 partie de phthalate de dioctyle dans 17 parties de MOK (solution de stabilisant thermique à base d'étain sous forme liquide commercialisé par la Société CIBA). Le mélange est vidangé et, au moyen d'une presse WEBER et au plus tard dans les 15 minutes suivantes, 20 g du mélange sont pressés pendant 2 minutes à 184°C et sous 300 bars dans un moule de 70 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur entre deux feuilles d'aluminium de 0,05 mm d'épaisseur. La plaque obtenue est ensuite refroidie dans l'eau pendant 45 secondes, puis dans l'intervalle de 30 à 90 minutes après le pressage sa coloration est mesurée au moyen de l'appareil HUNTERLAB D 25 M DP 9000 et exprimée selon la norme ASTM E 313 en WIPP par la formule:

$$WIPP = \frac{L}{100} (L - 5,71b)$$

les valeurs L et b étant données par l'appareil.

EXEMPLES 2 à 6

On a opéré comme à l'exemple 1 sauf que, dès que la chute de pression a atteint 0,3 bar (c'est-à-dire à $P_0 - 0,3$ bar), on a injecté en 2 minutes dans le milieu réactionnel une solution aqueuse à 1,35 % de diéthylhydroxylamine (DEHA) à raison de respectivement 100, 150, 175, 200 et 300 ppm en poids de DEHA par rapport au poids initial de CVM et on a maintenu pendant 15 minutes le milieu réactionnel à 56,5°C avant de le refroidir. Le dégazage, le stripping, l'essorage, le séchage et le tamisage ont ensuite été effectués de la même manière qu'à l'exemple 1, et les résines PVC ainsi obtenues ont été évaluées en WIPP selon le même test.

EXEMPLES 7 et 8 (comparatifs)

On a répété l'exemple 2 mais en remplaçant la solution aqueuse de DEHA par le bisphénol A (BPA) utilisé sous forme d'une solution méthanolique à 35 % à raison de 370 ppm en poids de BPA par rapport au poids initial de CVM (exemple 7) ou par l'Irganox® 1141 (IGX 1141) qui se présente sous forme d'une solution à 8 % dans une huile de soja époxydée à raison de 620 ppm en poids de IGX1141 par rapport au

166
171

poids initial de CVM (exemple 8). Ces quantités correspondent à des ajouts équimolaires par rapport à la DEHA à 150 ppm. Les quantités ajoutées sont de 105 ppm molaire par rapport au nombre initial de moles de monomère.

5 Les exemples 1 à 8 et leurs résultats sont résumés dans le tableau suivant.

Exemple	Agent d'arrêt		$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
	nature	quantité		
1	néant	néant	41	35
2	DEHA	100 ppm	20	38
3	DEHA	150 ppm	17	49
4	DEHA	175 ppm	1	nd
5	DEHA	200 ppm	0	44
6	DEHA	300 ppm	0	42
7	BPA	370 ppm	0	46
8	IGX 1141	620 ppm	3	47

nd = non mesuré

10 La DEHA joue le rôle d'agent d'arrêt de polymérisation dans les conditions des exemples 2 à 6 car la pente de la chute de pression diminue. L'effet d'arrêt de polymérisation est obtenu pour 175 ppm de DEHA. Dès 150 ppm la blancheur de la résine est de très bonne qualité.

15 Avec des quantités équimolaires en agent d'arrêt, le BPA (exemple 7) et l'IGX 1141 (exemple 8) conduisent à une résine de blancheur inférieure à celle de l'exemple 3.

EXEMPLE 9 (témoin)

20 On a opéré comme à l'exemple 1, mais en remplaçant la moitié (300 ppm) du peroxydicarbonate de di-2-éthylhexyle par 350 ppm de peroxynéodécanoate de 1,1-diméthyl-3-hydroxybutyle sous forme d'une solution à 50 % massique dans l'isododécane.

La durée de polymérisation est identique à celle de l'exemple 1. Les teneurs résiduelles en peroxyneodécanoate de 1,1-diméthyl-3-hydroxybutyle et en peroxydicarbonate de di-2-éthylhexyle sont respectivement de 7 ppm et 43 ppm.

5 **EXEMPLES 10**

On a opéré comme à l'exemple 9 sauf que, dès que la chute de pression a atteint 0,3 bar (soit à $P_0 - 0,3$ bar), on a injecté en 2 minutes dans le milieu réactionnel une solution aqueuse à 1,35 % de diéthylhydroxylamine (DEHA) à raison de 50 ppm de DEHA par rapport au poids initial de CVM et on a maintenu pendant 10 15 minutes le milieu réactionnel à 56,5°C avant de le refroidir. Le dégazage, le stripping, l'essorage, le séchage, le tamisage et la mesure du WIPP ont ensuite été effectués de la même manière qu'à l'exemple 1.

Les exemples 9 et 10 et leurs résultats sont résumés dans le tableau suivant.

Exemple	DEHA ajoutée	$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
9	néant	34	45
10	50 ppm	25	49

On observe un effet de la DEHA comme agent régulateur de polymérisation avec seulement 50 ppm. La blancheur de la résine est améliorée.

EXEMPLE 11 (témoin)

20 On a opéré comme à l'exemple 1, mais en remplaçant les 600 ppm de peroxydicarbonate de di-2-éthylhexyle par 600 ppm de peroxyneodécanoate de tert-butyle sous forme d'une solution à 50 % massique dans l'isododécane.

La durée de polymérisation est proche de celle de l'exemple 1. La teneur résiduelle en peroxyneodécanoate de tert-butyle est d'environ 180 ppm.

25 **EXEMPLE 12**

On a opéré comme à l'exemple 11 sauf que, dès que la chute de pression a atteint 0,3 bar (soit à $P_0 - 0,3$ bar), on a injecté en 2 minutes dans le milieu réactionnel une solution aqueuse à 1,35 % de diéthylhydroxylamine (DEHA) à raison de

50 ppm de DEHA par rapport au poids initial de CVM et on a maintenu pendant 15 minutes le milieu réactionnel à 56,5°C avant de le refroidir. Le dégazage, le stripping, l'essorage, le séchage, le tamisage et la mesure du WIPP ont ensuite été effectués de la même manière qu'à l'exemple 1.

5 Les exemples 11 et 12 et leurs résultats sont résumés dans le tableau suivant.

Exemple	DEHA ajoutée	$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
11	néant	35	50
12	50 ppm	25	50

On observe un effet de la DEHA comme agent régulateur de polymérisation avec seulement 50 ppm. La blancheur de la résine est maintenue.

10

EXEMPLE 13 (témoin)

On a opéré comme à l'exemple 11, mais en remplaçant la moitié (300 ppm) du peroxyneodécanoate de tert-butyle par 350 ppm de peroxyneodécanoate de 1,1-diméthyl-3-hydroxybutyle sous forme d'une solution à 50 % massique dans l'isododécane.

15

La durée de polymérisation est identique à celle de l'exemple 11. Les teneurs résiduelles en peroxyneodécanoate de 1,1-diméthyl-3-hydroxybutyle et en peroxyneodécanoate de tert-butyle sont respectivement d'environ 7 ppm et 90 ppm.

20

EXEMPLES 14

On a opéré comme à l'exemple 13 sauf que, dès que la chute de pression a atteint 0,3 bar (soit à $P_0 - 0,3$ bar), on a injecté en 2 minutes dans le milieu réactionnel une solution aqueuse à 1,35 % de diéthylhydroxylamine (DEHA) à raison de 50 ppm de DEHA par rapport au poids initial de CVM et on a maintenu pendant 15 minutes le milieu réactionnel à 56,5°C avant de le refroidir. Le dégazage, le stripping, l'essorage, le séchage, le tamisage et la mesure du WIPP ont ensuite été effectués de la même manière qu'à l'exemple 1.

25

Les exemples 13 et 14 et leurs résultats sont résumés dans le tableau suivant.

Exemple	DEHA ajoutée	$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
13	néant	23	48
14	50 ppm	18	48

On observe un effet de la DEHA comme agent régulateur de polymérisation avec seulement 50 ppm. La blancheur de la résine est maintenue.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de polymérisation en suspension aqueuse du chlorure de vinyle seul ou en mélange avec moins de 50 % d'un autre monomère vinylique, caractérisé en ce que l'amorceur de polymérisation comprend au moins un composé choisi parmi les peroxydicarbonates de dialkyle, les peroxy-tert-alcanoates et les peroxydes de diacyle et en ce que l'on utilise, comme agent régulateur ou d'arrêt de polymérisation, une mono- ou dialkylhydroxylamine dont chaque radical alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone.

10

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'agent régulateur ou d'arrêt de polymérisation est une dialkylhydroxylamine, de préférence la diéthylhydroxylamine.

15

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel chaque radical alkyle du peroxydicarbonate de dialkyle contient de 2 à 16 atomes de carbone, de préférence 8 atomes de carbone.

20

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel l'amorceur de polymérisation est le peroxydicarbonate de di-2-éthylhexyle.

25

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'amorceur de polymérisation comprend un peroxydicarbonate de dialkyle et un peroxy-tert-alcanoate très rapide.

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel le peroxy-tert-alcanoate très rapide est le peroxynéodécanoate de 1,1-diméthyl-3-hydroxybutyle.

30

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'amorceur de polymérisation comprend un peroxydicarbonate de dialkyle et un peroxy-tert-alcanoate rapide.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'amorceur de polymérisation est un mélange d'un peroxydicarbonate de dialkyle ou d'un peroxy-tert-alcanoate avec un peroxyde de diacyle.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le peroxy-tert-alcanoate est le peroxynéodécanoate de 1,1-diméthyl-3-hydroxybutyle.

10. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel l'amorceur de polymérisation est un mélange de deux peroxy-tert-alcanoates rapides ou un mélange d'un peroxy-tert-alcanoate très rapide et d'un peroxy-tert-alcanoate rapide.

11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel le peroxy-tert-alcanoate très rapide est le peroxynéodécanoate de 1,1-diméthyl-3-hydroxybutyle.

12. Polymères et copolymères à base de chlorure de vinyle, obtenus par un procédé selon l'une des revendications 1 à 11.

169
75

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 210/01 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN FRANCÉS, EL CUAL PARA SU IDENTIFICACIÓN SE SELLA CON EL SELLO DEL TRADUCTOR. ESTA ES UNA TRADUCCIÓN OFICIAL EFECTUADA EL DIA 27 DE SEPTIEMBRE DEL AÑO 2001 POR JEAN-JACQUES TURPIN, C.E.: 193849 DE BOGOTÁ, TRADUCTOR OFICIAL SEGÚN RESOLUCIÓN No. 2680/91 DEL 19 DE DICIEMBRE DE 1991, EXPEDIDA POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA DE COLOMBIA.

REPUBLICA FRANCESA

INPI - INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

CERTIFICADO DE UTILIDAD – CERTIFICADO DE ADICION

COPIA OFICIAL

El Director general del Instituto Nacional de la Propiedad Industrial certifica que el documento adjunto es la copia certificada de una solicitud de título de propiedad industrial presentada en el Instituto.

Dado en Paris, el 03 de agosto del año 2001.

Por el Director general del Instituto Nacional de la Propiedad Industrial. El Jefe del Departamento de patentes. Firma ilegible de Martine Planche.

Instituto Nacional de la Propiedad Industrial
Establecimiento Público Nacional creado por la ley No.51-444
del 19 de abril de 1951.
Sede: 26 bis, rue de Saint-Petersbourg, 75800 Paris Cedex 08
Tel: (1) 53 04 53 04 - Fax: (1) 42 93 59 30
<http://www.inpi.fr>

Traducción Oficial No. 210/01
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCOIS - ESPAÑOL
Res. Ministerio No. 2680/91

170
176

I.N.P.I - INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
26 bis, rue de Saint-Petersbourg 75800 Paris Cedex 08
Tel: (1) 53 04 53 04 - Fax: 01 42 94 86 54

PATENTE DE INVENCION - CERTIFICADO DE UTILIDAD

Código de la propiedad intelectual - Libro VI

SOLICITUD DE CONCESION 1/2

Llenar este impreso de manera legible en tinta negra

Reservado para el INPI

Fecha de remisión de los documentos : 20 de octubre del 2000

Lugar de remisión de los documentos : 75 INPI PARIS

Número de registro nacional atribuido por el INPI : 0013497

Fecha de presentación de la solicitud atribuida por el INPI : 20 de octubre del 2000

**1. NOMBRE Y DOMICILIO DEL SOLICITANTE O APODERADO A QUIEN
TODA LA CORRESPONDENCIA DEBE SER ENVIADA:**

ATOFINA

DRD/DPI

Cours Michelet - La Défense 10 - 92091 PARIS LA DÉFENSE Cedex
FRANCIA

Attn: Jean LEBOULENGER

Sus referencias para este asunto (facultativo): AM 1682 - JL/NB

Confirmación de una solicitud por fax: ____ No. atribuido al fax por el INPI

2. NATURALEZA DE LA SOLICITUD (marcar una de las siguientes 4 casillas)

☒ **Patente de invención**

☐ **Certificado de utilidad**

☐ **Solicitud divisionaria**

- *Solicitud de patente inicial*

No. ____ Fecha ____

- *o solicitud de certificado de utilidad inicial*

No. ____ Fecha ____

Traducción Oficial No. **210/01**
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCÉS - ESPAÑOL
Reg. Minsterio No. 2680/91

171
127

_____ Transformación de una solicitud de patente europea

Solicitud de patente inicial - No. _____ Fecha _____

3. **TÍTULO DE LA INVENCIÓN (Máximo 200 caracteres o espacios)**

POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN ACUOSA DEL CLORURO DE VINILO
SOLO O MEZCLADO CON OTRO MONÓMERO VINÍLICO.

4. **DECLARACIÓN DE PRIORIDAD O SOLICITUD DEL BENEFICIO DE LA
FECHA DE PRESENTACIÓN DE UNA SOLICITUD ANTERIOR FRANCESA**

País u organización Fecha: (en blanco) Número: (en blanco)

Si existen más prioridades, marcar la casilla y utilizar el impreso
"continuación" _____

5. **SOLICITANTE - Si hay otros solicitantes, marcar la casilla y utilizar el impreso**

"continuación" _____

Nombre o denominación de origen : ATOFINA
Nombres : (en blanco)
Forma jurídica : Sociedad Anónima
No. de siren : 3 1 9 6 3 2 7 9 0
Código APE-NAF : (en blanco)
Dirección completa Calle : 4/8, cours Michelet
 Cód. postal : 92800 - PUTEAUX
País : Francia
Nacionalidad : Francesa
No. de teléfono (facultativo) : 01 49 00 80 80
No. de fax (facultativo) : 01 49 00 80 87
Dirección electrónica(facultativo) : (en blanco)

Inscripción Oficial No. 210/01
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCÉS - ESPAÑOL
Reg. Ministerio No. 2680/91

1728
178

I.N.P.I - INSTITUT NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION - CERTIFICADO DE UTILIDAD

SOLICITUD DE CONCESION 2/2

Reservado para el INPI

Fecha de remision de los documentos : 20 de octubre del 2000

Lugar de remision de los documentos : 75 INPI PARIS

Número de registro nacional atribuido por el INPI : 0013497

Sus referencias para este asunto (facultativo): AM 1682 - JL/NB

6. APODERADO

Apellido : LEBOULENGER
Nombre : Jean
Oficina o sociedad : ATOFINA
No. del poder permanente y/o de la relacion contractual : PG 08901
Direccion Calle : 4/8, cours Michelet
Código postal : 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX
No. de telefono (facultativo) : 01 49 00 80 26
No. de fax (facultativo) : 01 49 00 80 87
Direccion electronica(facultativo) : (en blanco)

7. INVENTORES:

Los inventores son los solicitantes: SI _____

NO X

Si la respuesta es NO, suministrar una designacion de inventor(es) por separado.

8. INFORME DE INVESTIGACION - Únicamente para una solicitud de patente (incluyendo division y transformacion)

Establecimiento inmediato X

O establecimiento diferido _____

Pago a plazos del impuesto

En tres pagos, únicamente para personas naturales

SI _____

NO X

210/01

123
179

9. REDUCCIÓN DE LA TASA DE IMPUESTOS

Únicamente para personas naturales

_____ Solicitada por primera vez para la presente invención (*adjuntar un aviso de no-contribución al impuesto*)

_____ Solicitada antes de la solicitud: *adjuntar copia de la decisión de admisión para esta invención o indicar su referencia*)

Si se solicitó el Impreso "continuación", Indicar el número de páginas adjuntas

10. FIRMA DEL SOLICITANTE O DEL APODERADO. (Apellido y calidad de la persona quien firma la inscripción)

Firma ilegible de Jean LEBOULENGER

Sello de la prefectura o del INPI – M. ROCHET.

210/01

174
180

**I.N.P.I - INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
DEPARTAMENTO DE PATENTES**

26 bis, rue de Saint-Petersbourg 75800 Paris Cedex 08
Tel: (1) 53 04 53 04 - Fax: 01 42 94 86 54

PATENTE DE INVENCION - CERTIFICADO DE UTILIDAD
Código de la propiedad intelectual - Libro VI

DESIGNACIÓN DE LOS INVENTORES Página No.1./1.
(si el solicitante no es el inventor o el único inventor)

Sus referencias para este asunto (facultativo) : AM 1682 – JL/NB

N . de registro nacional : 0013497

Título de la invención

**POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN ACUOSA DEL CLORURO DE VINILO
SOLO O MEZCLADO CON OTRO MONÓMERO VINÍLICO.**

EL (LOS) SOLICITANTE(S):

ATOFINA - 4/8, cours Michelet - 92800 PUTEAUX - FRANCIA

SEÑALA(N) COMO INVENTOR(ES): (indicar arriba parte derecha "Página No. 1/1".

Si son más de tres inventores, utilizar un formulario idéntico y numerar cada página
indicando el número total de páginas).

Apellido : BONARDI

Nombres : Christian

Dirección : Calle : 37, Chemin du Clos Burtin

Código postal y ciudad : 69230 SAINT-GENIS LAVAL

Sociedad de pertenencia (facultativo): ATOFINA

Apellido : HEBRARD

Nombres : Pierre

Dirección : Calle : 22, rue Claude-Joseph BONNET

Código postal y ciudad : 69004 LYON

Sociedad de pertenencia (facultativo): ATOFINA

**FECHA Y FIRMA DEL SOLICITANTE O DEL APODERADO. (Apellido y calidad
de la persona quien firma la inscripción)**
Firma ilegible de Jean LEBOULENGER.

210/01

175
181

DESCRIPCIÓN

La presente invención se refiere a la fabricación de polímeros y copolímeros a partir de cloruro de vinilo mediante polimerización en suspensión acuosa del cloruro de vinilo solo o mezclado con otro monómero vinílico.

Por polimerización en suspensión acuosa, se entiende una polimerización realizada en presencia de al menos un cebador oleosoluble, siendo dispersado el componente monómero (cloruro de vinilo solo o mezclado con otro monómero vinílico) por medios mecánicos en un medio acuoso que contiene al menos un agente de suspensión.

En el componente monómero, la proporción de cloruro de vinilo es de al menos el 50% en peso, preferiblemente superior al 80%. Se conoce muy bien los monómeros vinílicos copolimerizables en suspensión acuosa con el cloruro de vinilo y, a título de ejemplo no limitativo, se puede mencionar los ésteres vinílicos tales y como el acetato de vinilo, los halogenuros de vinilideno, tales como el cloruro de vinilideno y el fluoruro de vinilideno, los ésteres acrílicos tales y como el acrilato de butilo y los ésteres metacrílicos como el metacrilato de metilo.

Los agentes de puesta en suspensión generalmente utilizados en la polimerización en suspensión son los coloides protectores conocidos, por ejemplo los polímeros solubles en el agua como los alcoholes polivinílicos, los óxidos de polietileno, los derivados celulósicos solubles en el agua como la metilcelulosa, la polivinil-pirrolidona, la gelatina y los copolímeros acetato de vinilo-anhídrido maléico. Estos agentes de puesta en suspensión se pueden utilizar solos o bajo la forma de mezclas en cantidades generalmente comprendidas entre 0.01 y 0.5 partes en peso, preferiblemente entre 0.04 y 0.2 partes en peso, para 100 partes en peso de componente monómero.

En general, se utiliza un sistema que tapona el pH del medio acuoso. Este sistema que por ejemplo puede ser el ácido cítrico para un pH ácido y el

176
182

hidrogenocarbonato de sodio para un pH básico, se utiliza en una cantidad comprendida entre 0.01 y 0.2 parte en peso, preferiblemente entre 0.02 y 0.1 parte en peso, por 100 partes en peso de componente monómero.

El sistema cebador oleosoluble usualmente utilizado está constituido por un o varios componentes generadores de radicales que inician la polimerización del componente monómero. En general, estos radicales provienen de la descomposición térmica de peróxidos de diacilo, peroxicarbonatos de dialquilo o peroxi-terc-alcanoatos. En la industria, se acostumbra a expresar la cantidad de cebador(es) introducida en la mezcla de reacción de acuerdo con el porcentaje global en oxígeno activo susceptible de ser liberado por el sistema cebador. Las cantidades totales de oxígeno activo generalmente utilizadas están comprendidas entre 0.0005 y 0.01 parte en peso, preferiblemente entre 0.0015 y 0.005 parte en peso, por 100 partes en peso de componente monómero. Cuando se utiliza una mezcla de cebadores con tiempos de media vida diferentes para una temperatura dada, la proporción del uno con respecto al otro puede variar del 1 al 99% en peso, preferiblemente del 10 al 90%. Para una misma temperatura, entre más cebador se introduce en el medio de reacción y más rápida es la reacción. Para una misma duración de polimerización, entre más elevada es la temperatura de polimerización menos cebador queda en el medio de reacción.

En un proceso de polimerización en suspensión acuosa, industrialmente ejecutado en modo discontinuo (por lotes), en general se aconseja detener la polimerización después de obtener un porcentaje de conversión predeterminado para obtener un polímero estable e uniforme. También, en ciertos casos, se debe detener o desacelerar la reacción en la fase final de polimerización, es decir cuando la conversión ha llegado a valores superiores al 60% máxicos para evitar exotermias finales difícilmente controlables por un simple intercambio térmico en las paredes (doble envoltura o condensador).

210/01

177
183

Los agentes de detención (o "short-stoppers") más comúnmente utilizados para la polimerización en suspensión acuosa del cloruro de vinilo son el ATSC (acetona-tiosemicarbazona), el bisfenol A (4,4'-isopropilidenodifenol) y el Irganox® 245 (2,4-dimetil-6-sec-hexadecilfenol) solo o mezclado con el Irganox® 1076 (3-3,5-di-terc-butilo-4-hidroxifenil)propianato de octadecilo. El Irganox® 1141 (a continuación IGX 1141) es una mezcla comercial de 80 partes en peso de Irganox® 245 y de 20 partes en peso de Irganox® 1076. Sin embargo, estos agentes no dan plena satisfacción y por eso se busca actualmente remplazarlos por compuestos más fáciles de ejecutar (solubilidad en medio acuoso) y al menos iguales de eficaces.

Se descubrió ahora que la combinación de un sistema cebador que contiene al menos un compuesto elegido entre los peroxidicarbonatos de dialquilo, los peroxy-terc-alcanoatos y los peróxidos de dialcilo, con una agente de detención de polimerización constituido por una mono o dialquilhidroxilamina, permite no solo detener de manera eficaz la polimerización, sino que también permite obtener al mismo tiempo una resina PVC o de copolímero que conduce a materiales que presentan una excelente blancura. Además, con respecto a los agentes de detención comunes, las mono- y dialquilhidroxilaminas presentan la ventaja de ser hidrodiluíbles de manera instantánea en las concentraciones útiles sin agregar ningún agente estabilizador o disolvente.

Por consiguiente, la invención tiene como objeto un proceso de polimerización en suspensión acuosa del cloruro de vinilo solo o mezclado con menos del 50% de otro monómero vinílico, que se caracteriza en que el cebador de polimerización incluye al menos un compuesto elegido entre los peroxidicarbonatos de dialquilo, los peroxy-terc-alcanoatos y los peróxidos de diacilo, y en que el agente de detención de polimerización es una mono- o dialquilhidroxilamina de la cual cada radical alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

210/01

178
184

En general, las polimerizaciones en suspensión acuosa del cloruro de vinilo o de un componente monómero a partir de cloruro de vinilo se realizan entre 45 y 80° C, preferiblemente entre 50 y 70° C, lo que permite una utilización muy amplia de los cebadores de la familia de los peroxidicarbonatos de dialquilo.

En los peroxidicarbonatos de dialquilo, cada radical alquilo puede contener de 2 a 16 átomos de carbono y ser alineado, ramificado o cíclico. A título de ejemplos no limitativos de estos peroxidicarbonatos de dialquilo, se puede mencionar los peroxidicarbonatos de dietilo, diisopropilo, di-n-propilo, dibutilo, dicetilo, dimiristilo, di(4-terc-butilciclohexilo) o di(2-etilhexilo). Se prefiere los peroxidicarbonatos de los cuales cada radical alquilo contiene de 6 a 16 átomos de carbono y, más especialmente, el peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo).

Los peroxidicarbonatos de dialquilo utilizados según la invención se clasifican en la familia de los cebadores rápidos. En general, tienen una semivida de 1 hora a una temperatura cercana a los 56-67° C y por consiguiente se pueden utilizar para temperaturas de polimerización del cloruro de vinilo comprendidas entre los 50 y 70 ° C.

Sin embargo, cuando la temperatura de polimerización elegida es poca elevada (entre los 50 y 57° C), se recomienda utilizar una combinación de cebadores con tiempos de semivida diferentes a las temperaturas elegidas, conteniendo por ejemplo un peroxidicarbonato de dialquilo y un cebador de la familia de los peroxi-terc-alcanoatos muy rápidos o una combinación de cebadores de la familia de los peroxi-terc-alcanoatos conteniendo uno rápido y uno muy rápido.

Los peroxi-terc-alcanoatos muy rápidos tienen en general una media vida de 1 hora cercana a los 53-61° C. A título de ejemplos no limitativos de cebadores muy rápidos de la familia de los peroxi-terc-alcanoatos, se puede mencionar el peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, el peroxineodecanoato de cumilo, el peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo y el 1,3-di(2-neodeca-noilperoxi-isopropil)benzeno.

210/01

179
185

Cuando la temperatura de polimerización elegida es un poco más elevada (entre 56 y 63° C), se recomienda utilizar una combinación de cebadores con tiempos de media vida diferentes a las temperaturas elegidas, conteniendo por ejemplo un peroxidicarbonato de dialquilo y un cebador de la familia de los peroxi-terc-alcanoatos rápidos o una combinación de peroxi-terc-alcanoatos rápidos.

En general, los peroxi-terc-alcanoatos tienen una media vida de 1 hora entre los 61 y 71° C y por consiguiente se pueden utilizar para temperaturas de polimerización del cloruro de vinilo comprendidas entre los 50 y 70° C. Como ejemplos no limitativos de peroxi-terc-alcanoatos rápidos, se puede mencionar el peroxineodecanoato de terc-butilo y el peroxineodecanoato de terc-amilo.

En el caso de una temperatura de polimerización bastante elevada (entre los 62 y 70° C), se recomienda utilizar una combinación de cebadores con tiempos de media vida diferentes a las temperaturas elegidas, conteniendo por ejemplo un peroxidicarbonato de dialquilo o un peroxi-terc-alcanoato rápido y un cebador más bien lento de la familia de los peróxidos de diacilo como el peróxido de dilorilo.

El agente de detención de polimerización ("short-stopper") según la invención se elige preferiblemente entre las dialquilhidroxilaminas, siendo la dietilhidroxilamina la dialquilhidroxilamina más especialmente preferida.

El proceso según la invención se puede ejecutar de manera conocida en si, que consiste por ejemplo en disolver un coloide protector en un medio acuoso o un componente monómero, dispersar el cebador de polimerización oleosoluble en el medio acuoso o disolverlo en el componente monómero y disolver un sistema que tapona el pH del medio acuoso. Los indicios de oxígeno se eliminan para obtener un porcentaje residual en oxígeno disuelto en el agua comprendido entre 0.0005 y 0.05 parte en peso, preferiblemente entre 0.001 y 0.02 parte en peso, por 100 partes en peso de agua. Luego, se introduce el componente monómero en el reactor, luego se agita la mezcla de reacción y se lleva a una temperatura comprendida entre los 45 y 80° C, preferiblemente entre los 50 y 70° C.

1896
486

Durante la polimerización, no es necesario mantener la presión y la temperatura de la mezcla de reacción a valores constantes. Un aumento de la temperatura programada bien sea al principio o al final del ciclo de polimerización permite acelerar la velocidad de descomposición de los cebadores y la velocidad de polimerización. Si se mantiene constantes la temperatura y la presión, la polidispersidad de las masas moleculares de las cadenas polímeras será comprendida entre 1.8 y 2.5. En el caso de una polimerización con rampas de temperaturas programadas sobre toda la duración de la polimerización, se observará una polidispersidad comprendida entre 1.8 y 3.5.

La polimerización termina por empobrecimiento de la fase de monómero líquido, lo cual conlleva una modificación del equilibrio líquido / vapor en monómero y se observa una caída de presión. Al comienzo de la caída de presión, la conversión másica en monómero es de cerca del 65-75%.

La mono- o dialquilhidroxilamina utilizada según la invención como agente de detención de polimerización se introduce entre los 60 y 90% de conversión másica, preferiblemente entre el 70 y 80%, es decir una vez se haya iniciado la caída de presión. Por 100 partes en peso de componente monómero, la cantidad de mono- o dialquilhidroxilamina para utilizar puede estar entre 0.0005 y 0.1 parte en peso y preferiblemente está comprendida entre 0.001 y 0.05 parte en peso.

Una vez terminada la polimerización, se separa el polímero formado del medio acuoso, luego se filtra y se seca. En general, se presenta bajo la forma de partículas con una granulometría del orden de 80 a 250 micrómetros.

En los siguientes ejemplos que ilustran la invención sin limitarla, las partes y porcentajes indicados se expresan en peso salvo indicación contraria.

2-10/01

181
187

EJEMPL 1 (muestra)

En un reactor con una capacidad de 30 litros, equipado con un agitador de tipo Impeller con 3 patas y con doble envoltura, se introduce a temperatura ambiental y bajo agitación (250 r/min) 14 kg de agua desmineralizada, 2.52 g de ácido cítrico, 3.73 g de alcohol polivinílico con una concentración de hidrólisis del 78% molares, 3.73 g de alcohol polivinílico con una concentración de hidrólisis del 72% molares, 8.08 g de una solución acuosa (al 39% de materia activa) de alcohol polivinílico con una concentración de hidrólisis del 55% molares y 13.63 g de una emulsión de peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) al 40% de materia activa (Luperox® 223 EN40). El porcentaje en oxígeno activo es entonces de 28 ppm con respecto al peso del cloruro de vinilo monómero (CVM) que luego se cargará.

Una vez cerrado el reactor, se hace al vacío parcial (6.66 kPa absolutos) y se mantiene así durante 15 minutos. Luego se lleva la agitación a 330 r/min y se introduce 9 kg de CVM.

Mediante circulación de agua fría en la doble envoltura, se regula el calentamiento para llegar en 30 minutos a la temperatura de polimerización de 56.5° C. El momento cuando el medio de polimerización llega a los 56.5° C se considera como el inicio de la polimerización (tiempo = t_0) y en este instante la presión (P_0) se toma como referencia.

Luego de 30 minutos de polimerización (o sea en el tiempo $t_0 + 30$ min), se introduce en continuo en el reactor 4 kg de agua con un caudal constante de 1.2 kg/h, para mejorar el intercambio térmico al mantener constante la superficie de intercambio de la doble envoltura y para reducir la viscosidad de la suspensión acuosa después del 60% de conversión del CVM en PVC, conversión calculada por un balance calorífico establecido en los bornes del reactor.

El empobrecimiento de la fase gas CVM del reactor se traduce en una baja de presión entre el 65 y 70% de conversión. Tan pronto la temperatura ha caído de 1

152
188

bar con respecto a P_0 , la polimerización se detiene mediante enfriamiento rápido del medio con agua fría inyectada en la doble envoltura.

La concentración residual en peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) es de cerca de 90 ppm en peso con respecto al peso inicial de monómero.

Luego, se elimina el CVM residual del medio de reacción mediante técnicas conocidas de nueva puesta en presión atmosférica (desgasificación) y luego se eliminan los indicios de CVM mediante desgasificación al vacío de 13.33 kPa a los 50° C (stripping).

Luego, se filtra la resina PVC así obtenida (valor $K = 67$) , se seca durante 6 horas en lecho fluidizado mediante una corriente de aire seco y caliente a 50° C y se pasa por el tamiz de 500 μ m.

El Índice de coloración de esta resina sobre placa prensada o WIPP (White Index Pressed Plate) se calcula operando de la siguiente manera:

En un mezclador BRABENDER de 600 ml, se mezcla durante 5 minutos a 50 r/min y a 96° C 150 g de resina con 12 g de una solución de 1 parte de ftalato de dioctilo en 17 partes de MOK (solución de estabilizante térmico a base de estaño bajo forma líquida comercializado por la Sociedad CIBA). Se evacua la mezcla y con una prensa WEBER y a más tardar en los 15 minutos siguientes, se prensa 20 g de la mezcla durante 2 minutos a 184° C y bajo 300 bares en un molde de 70 mm de diámetro y 3 mm de grosor entre dos hojas de aluminio de 0.05 mm de grosor. Luego, se enfría en agua durante 45 segundos la placa obtenida, y en el intervalo de 30 a 90 minutos después del prensado, se mide su coloración con el aparato HUNTERLAB D 25 M DP 9000 y se expresa la misma según la norma ASTM E 313 en WIPP mediante la formula:

$$WIPP = \frac{L}{100} (L - 5.71b)$$

siendo dados los valores L y b por el aparato.

183
184

EJEMPLOS 2 a 6

Se opera como en el ejemplo 1 con la diferencia que, tan pronto la caída de presión llega a 0.3 bar (o sea a $P_0 - 0.3$ bar), se inyecta en el medio de reacción en 2 minutos una solución acuosa al 1.35% de dietilhidroxilamina (DEHA) a razón de respectivamente 100, 150, 175, 200 y 300 ppm en peso de DEHA con respecto al peso inicial de CVM y se mantiene durante 15 minutos el medio de reacción a los 56.5° C antes de enfriarlo. Luego, la desgasificación, el stripping, la filtración, el secado y tamizado se efectuaron de la misma manera que en el ejemplo 1 y las resinas PVC así obtenidas fueron evaluadas en WIPP según la misma prueba.

EJEMPLOS 7 y 8 (comparativos)

Se repite el ejemplo 2 pero se reemplaza la solución acuosa de DEHA por el bisfenol A (BPA) utilizado bajo la forma de una solución metanólica al 35% a razón de 370 ppm en peso de BPA con respecto al peso inicial de CVM (ejemplo 7) o por el Irganox® 1141 (IGX 1141), el cual se presenta bajo la forma de una solución al 8% en un aceite de soya epoxidada a razón de 620 ppm en peso de IGX1141 con respecto al peso inicial de CVM (ejemplo 8). Estas cantidades corresponden a adiciones equimolares con respecto a la DEHA a 150 ppm. Las cantidades agregadas son de 105 ppm molar con respecto al número inicial de moles de monómero.

Los ejemplos 1 a 8 y sus resultados se resumen en la siguiente tabla.

Ejemplo	<u>Agente de detención</u>		$\Delta P / \Delta t$ (mbar/min)	WIPP
	naturaleza	cantidad		
1	ninguno	ninguno	41	35
2	DEHA	100 ppm	20	38
3	DEHA	150 ppm	17	49
4	DEHA	175 ppm	1	Sm
5	DEHA	200 ppm	0	44
6	DEHA	300 ppm	0	42
7	BPA	370 ppm	0	46
8	IGX 1141	620 ppm	3	47

Sm = sin medir

154
190

La DEHA juega el papel de agente de detención de polimerización en las condiciones de los ejemplos 2 a 6 porque la pendiente de la caída de presión disminuye. El efecto de detención de la polimerización se obtiene por 175 ppm de DEHA. A partir de 150 ppm, la blancura de la resina es de una calidad muy alta.

Con cantidades equimolares en agente de detención, el BPA (ejemplo 7) y el IGX 1141 (ejemplo 8) conducen a una resina con una blancura inferior a aquella del ejemplo 3.

EJEMPLO 9 (muestra)

Se opera como en el ejemplo 1, pero se remplace la mitad (300 ppm) del peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo por 350 ppm de peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo bajo la forma de una solución al 50% másica en el isododecano.

La duración de polimerización es idéntica a aquella del ejemplo 1. Las concentraciones residuales en peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo y en peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo son respectivamente de 7 ppm y 43 ppm.

EJEMPLO 10

Se opera como en el ejemplo 9, a diferencia que, tan pronto la caída de presión llega 0.3 bar (o sea $P_0 - 0.3$ bar), se inyecta en el medio de reacción en 2 minutos una solución acuosa al 1.35% de dietilhidroxilamina (DEHA) a razón de 50 ppm de DEHA con respecto al peso inicial de CVM y se mantiene durante 15 minutos el medio de reacción a 56.5° C antes de enfriarlo. Luego, la degasificación, el stripping, el filtrado, el secado y la medición del WIPP se efectuaron de misma manera que en ejemplo 1.

Los ejemplos 9 y 10 y sus resultados se resumen en la siguiente tabla.

Ejemplo	DEHA agregada	$\Delta P / \Delta t$ (mbar/min)	WIPP
9	Ninguna	34	45
10	50 ppm	25	49

185
191

Se observa un efecto de la DEHA como agente regulador de polimerización con solamente 50 ppm. Se mejora la blancura de la resina.

EJEMPLO 11 (muestra)

Se opera como en el ejemplo 1, a diferencia que se remplace los 600 ppm de peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo por 600 ppm de peroxineodecanoato de terc-butilo bajo la forma de una solución al 50% másica en la isododecano.

La duración de polimerización es parecida a aquella del ejemplo 1. La concentración residual en peroxineodecanoato de terc-butilo es de cerca de 180 ppm.

EJEMPLO 12

Se opera como en el ejemplo 11 a diferencia que, tan pronto la caída de presión llega a 0.3 bar (o sea $P_0 - 0.3$ bar), se inyecta en el medio de reacción, en 2 minutos, una solución acuosa al 1.35% de dietilhidroxilamina (DEHA) a razón de 50 ppm de DEHA con respecto al peso inicial de CVM y se mantiene durante 15 minutos el medio de reacción a los 56.5° C antes de enfriarlo. Luego, la desgaseificación, el stripping, el filtrado, el secado, el tamizado y la medición del WIPP se efectuaron de la misma manera que en ejemplo 1.

Los ejemplos 11 y 12 y sus resultados se resumen en la siguiente tabla.

Ejemplo	DEHA agregada	$\Delta P / \Delta t$ (mbar/min)	WIPP
11	Ninguna	35	50
12	50 ppm	25	50

Se observa un efecto de la DEHA como agente regulador de polimerización con solamente 50 ppm. Se mejora la blancura de la resina.

186
X50

EJEMPLO 13 (muestra)

Se opera como en el ejemplo 11, a diferencia que se remplaza la mitad (300 ppm) de peroxineodecanoato de terc-butilo por 350 ppm de peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo bajo la forma de una solución al 50% másica en el isododecano.

La duración de polimerización es idéntica a aquella del ejemplo 11. Las concentraciones residuales en peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo y en peroxineodecanoato de terc-butilo son respectivamente de cerca de 7 ppm y 90 ppm.

EJEMPLO 14

Se opera como en el ejemplo 13 a diferencia que, tan pronto la caída de presión llega a 0.3 bar (o sea $P_0 - 0.3$ bar), se inyecta en el medio de reacción, en 2 minutos, una solución acuosa al 1.35% de dietilhidroxilamina (DEHA) a razón de 50 ppm de DEHA con respecto al peso inicial de CVM y se mantiene durante 15 minutos el medio de reacción a los 56.5° C antes de enfriarlo. Luego, la desgasificación, el stripping, el filtrado, el secado, el tamizado y la medición del WIPP se efectuaron de misma manera que en ejemplo 1.

Los ejemplos 13 y 14 y sus resultados se resumen en la siguiente tabla.

Ejemplo	DEHA agregada	$\Delta P / \Delta t$ (mbar/min)	WIPP
13	Ninguna	23	480
14	50 ppm	18	48

Se observa un efecto de la DEHA como agente regulador de polimerización con solamente 50 ppm. Se mejora la blancura de la resina.

210/01

REIVINDICACIONES

193
187

1. Procedimiento de polimerización en suspensión acuosa del cloruro de vinilo solo o mezclado con menos del 50% de otro monómero vinílico, que se caracteriza en que el cebador de polimerización contiene al menos un compuesto elegido entre los peroxidicarbonatos de dialquilo, los peroxi-terc-alcanoatos y los peróxidos de diacilo y en que se utiliza, como agente regulador o de detención de polimerización, una mono o dialquilhidroxilamina de la cual cada radical alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 en el cual el agente regulador o de detención de polimerización es una dialquilhidroxilamina, preferiblemente la dietilhidroxilamina.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2 en el cual cada radical alquilo del peroxidicarbonato de dialquilo contiene de 2 a 16 átomos de carbono, preferiblemente 8 átomos de carbono.

4. Procedimiento según la reivindicación 3 en el cual el cebador de polimerización es el peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4 en el cual el cebador de la polimerización contiene un peroxidicarbonato de dialquilo y un peroxi-terc-alcanoato muy rápido.

6. Procedimiento según la reivindicación 5 en el cual de peroxi-terc-alcanoato muy rápido es el peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo.

158
194

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4 en el cual el cebador de polimerización contiene un peroxidicarbonato de dialquilo y un peroxy-terc-alcanoato rápido.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4 en el cual el cebador de polimerización es una mezcla de un peroxidicarbonato de dialquilo o peroxy-terc-alcanoato con un peróxido de diacilo.

9. Procedimiento según la reivindicación 8 en el cual el peroxy-terc-alcanoato es el peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo.

10. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2 en el cual el cebador de polimerización es una mezcla de dos peroxy-terc-alcanoatos rápidos o una mezcla de un peroxy-terc-alcanoato muy rápido con un peroxy-terc-alcanoato rápido.

11. Procedimiento según la reivindicación 10 en el cual el peroxy-terc-alcanoato muy rápido es el peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo.

12. Polímeros y copolímeros a partir de cloruro de vinilo, obtenidos por un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para confrontación y a la cual me remito.

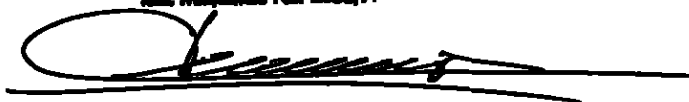
Traducción oficial No. 210/01

Colo: 12862-801-001-8

Traductor: Jean-Jacques Turpin.

Bogotá, D.C., 27 de septiembre del año 2001.

210/01
Intención Oficial No.
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCÉS - ESPAÑOL
Res. Minjusticia No. 2680/91



189 195

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America
2. This public document has been signed by **Geraldine M. McMenamin**
3. acting in the capacity of **Notary Public, Philadelphia County**
4. bears the seal/stamp **Geraldine M. McMenamin, Notary Public, Commonwealth of Pennsylvania**

Certified

5. at Harrisburg, Pennsylvania
6. The 6th day of September, 2001
7. by Kim Pizzigrilli, Secretary of the Commonwealth of Pennsylvania
8. No. 0122896
9. Seal/Stamp
10. Signature:



Kim Pizzigrilli

Kim Pizzigrilli

TRADUCCION No. 2309101
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

1017 1956

NOTARY'S CERTIFICATE

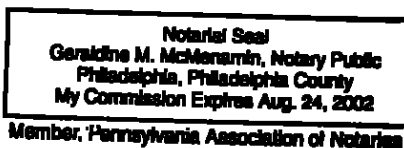
COMMONWEALTH OF PENNSYLVANIA

COUNTY OF PHILADELPHIA

THIS IS TO CERTIFY that this copy of the Assignment of U.S. Serial No. "unknown" Filed July 11, 2001, and executed by Christian Bonardi, Pierre Hebrard, and Richard Peres, is a reproduction of the original Assignment filed in the United States of America Patent and Trademark Office.

Signed and sealed this 17th day of July, 2001
at Philadelphia, Pennsylvania, United States
of America

Geraldine M. McMenamin
Notary Public



(SEAL)

TRADUCCION No. 23.09/01
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

ASSIGNMENT OF INVENTION AND LETTERS PATENT

WHEREAS, we, Christian BONARDI, Pierre HEBBARD and Richard PERES have invented certain new and useful improvements in Improved Process for Manufacture of Polyvinyl Chloride (Atty. Docket No. IR 3629NP) for which a provisional application serial number 60/220,752 was filed on July 26, 2000 and for which an application for Letters Patent of the United States has been duly executed by each of us on even date herewith.

AND WHEREAS, ATOFINA a corporation organized under the laws of France, and having a place of business at 4/8 cours Michelet, F-92800 Puteaux, France, hereinafter called the assignee, is desirous of acquiring the entire right, title and interest in and to said invention within the United States of America and its territorial possessions and all foreign countries and any United States and foreign Letters Patent that may be granted therefor.

NOW, THIS INDENTURE WITNESSETH, that for good and valuable consideration, the receipt of which is hereby acknowledged, and with the intention of being legally bound hereby, we have assigned and transferred, and do hereby assign and transfer to the said assignee the entire right, title and interest in and to the said invention within the United States of America and its territorial possessions and all foreign countries and in and to any Letters Patent of the United States and foreign countries and all divisions, reissues, continuations, continuations-in-part, and extensions thereof that may be granted therefor and the right to apply for Letters Patent in foreign countries with full benefit of such priorities as may now or hereafter be granted to us by local laws or by treaty, including any international convention for the protection of industrial property, together with the right to extend the protection of said United States Letters Patent to the various territorial possessions now owned or which may be hereafter acquired by the United States of America, all said rights to be held and enjoyed by the assignee for its own use and behoof, and for the use and behoof of its successors or assigns, to the full end of the term for which said Letters Patent may be granted, as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by us if this assignment and sale had not been made. And we do hereby request and authorize the

192-~~58~~

Commissioner of Patents, U.S.A., to issue said Letters Patent when granted, in accordance with this assignment.

We further covenant and agree with the assignee that we have a full and unincumbered title to the invention herein assigned, which title we warrant unto the assignee, and we further agree that we will, without demanding any further consideration therefor, at the request but at the expense of the assignee, do all lawful and just acts, including the execution and acknowledgment of instruments, that may be or become necessary for obtaining, sustaining or reissuing United States or foreign Letters Patent for the said invention, and for maintaining and perfecting the assignee's right to said invention and Letters Patent, particularly in cases of interference and litigation.

IN TESTIMONY WHEREOF, we have hereunto set our hand on the dates indicated below.

Christian Bonardi  July 4th, 2001
Christian BONARDI Date

Pierre Hebrard  July 4th, 2001
Pierre HEBRARD Date

Richard Peres  July 4th, 2001
Richard PERES Date

TRADUCCION No: 23.09/01
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

193
199

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 23.09/01 realizada por **María Elvira Martelo**, traductora certificada por el Ministerio de Justicia mediante resolución 2879 de 1995 y reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores.

(IR 3629NP)

CESIÓN DE INVENTO Y PATENTE

CONSIDERANDO, que nosotros, **Christian BONARDI, Pierre HEBRARD y Richard PERES**, hemos inventado ciertas mejoras nuevas y útiles en un **Proceso Mejorado para la Manufactura de Cloruro de Polivinilo** (Caso de abogado No. IR 3629NP) para las cuales se presentó una solicitud provisional, Número de Serie 60/220,752, el 26 de julio de 2000 y para las cuales cada uno de nosotros ejecutó debidamente una solicitud de Patente de Estados Unidos en la misma fecha.

Y CONSIDERANDO que **ATOFINA**, una sociedad organizada bajo las leyes de Francia y con domicilio comercial en 4/8 cours Michelet, F-92800 Puteaux, Francia, en adelante el cesionario, desea adquirir todos los derechos, títulos e intereses en y a dicha invención dentro los Estados Unidos de América y en sus posesiones territoriales y en todos los países extranjeros y en y a cualquier Patente extranjera que se le pueda otorgar,

ENTONCES, ESTE DOCUMENTO DA FE, de que por una contraprestación buena y valiosa, cuyo recibo por el presente se reconoce, y con la intención de quedar legalmente obligados por el presente, hemos cedido y transferido, y por el presente cedemos y transferimos a dicho cesionario todos los derechos, títulos e intereses en y a dicha invención dentro los Estados Unidos de América y sus posesiones territoriales y

194 200

todos los países extranjeros y en y a cualquier Patente Norteamericana o extranjera y todas las divisiones y re-expediciones, continuaciones, continuaciones-en-parte y extensiones de las mismas que se puedan otorgar para la misma y el derecho a solicitar una Patente en países extranjeros con todos los beneficios de las prioridades que nos puedan otorgar ahora o más adelante las leyes locales o los tratados, incluyendo cualquier convención internacional para la protección de la propiedad industrial, junto con el derecho a extender la protección de dicha Patente Norteamericana a las diferentes posesiones territoriales que los Estados Unidos de América posee ahora o pueda adquirir en adelante, derechos todos ellos que tendrá y disfrutará el cesionario para su propio uso y beneficio y para el uso y beneficio de sus sucesores y cesionarios, hasta el final del término por el cual se otorgue dicha Patente, tan plena y totalmente como si la misma la hubiéramos tenido y disfrutado nosotros si esta cesión y venta no se hubiera efectuado. Y por el presente solicitamos y autorizamos al Comisionado de Patentes, Estados Unidos de América, la expedición de dicha Patente, cuando sea otorgada, de acuerdo con esta cesión.

Además acordamos con el cesionario que tenemos el título pleno y libre de gravámenes a la invención aquí cedida, título que garantizamos al cesionario y además acordamos que, sin exigir ninguna otra contraprestación por ello, a solicitud pero por cuenta del cesionario, realizaremos todos los actos legales y justos, incluyendo la ejecución y reconocimiento de instrumentos, que puedan resultar necesarios para obtener, sustentar o reexpedir Patentes norteamericanas o extranjeras para dicha invención y para mantener y perfeccionar el derecho del cesionario a dicha invención y patente, particularmente en casos de interferencia y litigio.

195 201

EN FE DE LO CUAL, hemos firmado en las fechas abajo indicadas.

(escrito a mano) Christian Bonardi,(firma ilegible)

4 de julio de 2001

Christian BONARDI

Fecha

(escrito a mano) Pierre Hebrard,(firma ilegible)

4 de julio de 2001

Pierre HEBRARD

Fecha

(escrito a mano) Richard Peres,(firma ilegible)

4 de julio de 2001

Richard PERES

Fecha

CERTIFICADO NOTARIAL

ESTADO DE PENNSYLVANIA

CONDADO DE PHILADELPHIA

POR EL PRESENTE SE CERTIFICA que esta copia de la Cesión del Número de Serie Norteamericano "desconocido" presentada el 11 de julio de 2001,y ejecutada por Christian Bonardi, Pierre Hebrard y Richard Peres, es una reproducción de la Cesión original presentada en la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos de América.

Firmado y sellado hoy 17 de julio de 2001 en Philadelphia, Pennsylvania, Estados Unidos de América.

(Firma ilegible) Notario Público

(Sello) Sello Notarial, Geraldine M. McMEnamin, Notario Público, Philadelphia, Condado de Philadelphia. Mi comisión expira el 24 de agosto de 2002. Miembro de la Asociación de Notarios de Pennsylvania.

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

- 1. País: Estados Unidos de América**

Este documento público

- 2. ha sido firmado por Geraldine M. McMenamin**
- 3. Actuando en su capacidad de Notario Público, Condado de Philadelphia**
- 4. Lleva el sello/timbre de Geraldine M. McMenamin, Notario Público, Estado de Pennsylvania.**

CERTIFICADO

5. En Harrisburg, Pennsylvania.
6. el 6 de septiembre de 2001
7. Por el Secretario de Estado de Pennsylvania.
8. No. 0122896 ✓
9. Sello/timbre: EL SELLO DEL SECRETARIO D
10. Firma: (Firma) Kim Pizzingrilli.

175296
 June 2
 1965
 175296
 June 2
 1965

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

COLO 12862-801-001-8

WPCL 12862 ID 3, SEP 27/01

Traducción No. 23
MARIA ELVIRA MARTEL
Traductora e interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Reg. No. 2879 Min. Justicia

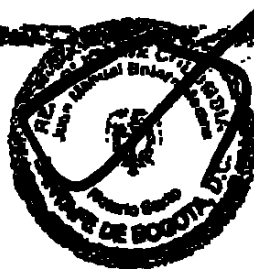
NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DE -
2001 SEP 28 AD 56
DE LEGALIZACION
SIN LA FEE BUONIN

✓ 143

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCUITO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIOR(ES) FIRMA(S) PUESTA(S) POR _____

IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s) _____

ES(SON) AUTENTICA(S)
SANTAFE DE BOGOTA, 28 SET. 2001



147 203

U.S. 2-12-01

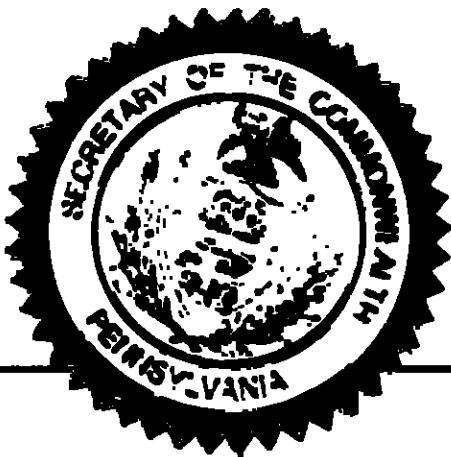
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America
2. This public document has been signed by **Geraldine M. McMenamin**
3. acting in the capacity of **Notary Public, Philadelphia County**
4. bears the seal/stamp **Geraldine M. McMenamin, Notary Public, Commonwealth of Pennsylvania**

Certified

5. at Harrisburg, Pennsylvania
6. The 6th day of September, 2001
7. by **Kim Pizzigrilli, Secretary of the Commonwealth of Pennsylvania**
8. No. 0122895
9. Seal/Stamp
10. Signature:



Kim Pizzigrilli

Kim Pizzigrilli

TRADUCCION No. 2409101
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

178
20A

NOTARY'S CERTIFICATE

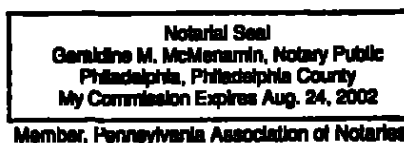
COMMONWEALTH OF PENNSYLVANIA

COUNTY OF PHILADELPHIA

THIS IS TO CERTIFY that these copies of the Assignment of U.S. Serial No. "unknown" Filed July 11, 2001 and U.S. Serial No. 60/220,752 Filed July 26, 2000, and executed by Kenneth Malone, Martin Nosowitz, Michael Mendolia, Peter Callais, Barbara Stainbrook, and Jianfeng Lou, are reproductions of the original Assignments filed in the United States of America Patent and Trademark Office.

Signed and sealed this 17th day of July, 2001
at Philadelphia, Pennsylvania, United States
of America

Geraldine M. McMenamin
Notary Public



(SEAL)

TRADUCCION No.: 24.07/01
MARIA ELVIRA MARTINEZ
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Reg. No. 2879 Min. Justicia

ASSIGNMENT OF INVENTION AND LETTERS PATENT

WHEREAS, we, Kenneth Malone, Martin Nosowitz, Michael Mendolia, Peter Callais, Barbara Stainbrook and Jianfeng Lou have invented certain new and useful improvements in Improved Process for Manufacture of Polyvinyl Chloride (Atty. Docket No. IR 3629NP) for which a provisional application serial number 60/220,752 was filed on July 26, 2000 and for which an application for Letters Patent of the United States has been duly executed by each of us on even date herewith.

AND WHEREAS, ATOFINA Chemicals, Inc., a corporation organized under the laws of the Commonwealth of Pennsylvania, and having a place of business at 2000 Market Street, Philadelphia, Pennsylvania, 19103-3222, hereinafter called the assignee, is desirous of acquiring the entire right, title and interest in and to said invention within the United States of America and its territorial possessions and all foreign countries and any United States and foreign Letters Patent that may be granted therefor.

NOW, THIS INDENTURE WITNESSETH, that for good and valuable consideration, the receipt of which is hereby acknowledged, and with the intention of being legally bound hereby, we have assigned and transferred, and do hereby assign and transfer to the said assignee the entire right, title and interest in and to the said invention within the United States of America and its territorial possessions and all foreign countries and in and to any Letters Patent of the United States and foreign countries and all divisions, reissues, continuations, continuations-in-part, and extensions thereof that may be granted therefor and the right to apply for Letters Patent in foreign countries with full benefit of such priorities as may now or hereafter be granted to us by local laws or by treaty, including any international convention for the protection of industrial property, together with the right to extend the protection of said United States Letters Patent to the various territorial possessions now owned or which may be hereafter acquired by the United States of America, all said rights to be held and enjoyed by the assignee for its own use and behoof, and for the use and behoof of its successors or assigns, to the full end of the term for which said Letters Patent may be granted, as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by us if this assignment and sale

had not been made. And we do hereby request and authorize the Commissioner of Patents, U.S.A., to issue said Letters Patent when granted, in accordance with this assignment.

We further covenant and agree with the assignee that we have a full and unincumbered title to the invention herein assigned, which title we warrant unto the assignee, and we further agree that we will, without demanding any further consideration therefor, at the request but at the expense of the assignee, do all lawful and just acts, including the execution and acknowledgment of instruments, that may be or become necessary for obtaining, sustaining or reissuing United States or foreign Letters Patent for the said invention, and for maintaining and perfecting the assignee's right to said invention and Letters Patent, particularly in cases of interference and litigation.

IN TESTIMONY WHEREOF, we have hereunto set our hand on the dates indicated below.

Kenneth Malone

Date

Martin Nosowitz
Martin Nosowitz

7/03/01
Date

Michael Mendolia

Date

Peter Callais
Peter Callais

7-3-01
Date

Barbara Stainbrook
Barbara Stainbrook

July 3, 2001
Date

Jianfeng Lou
Jianfeng Lou

July 6, 2001
Date

TRADUCCION No: 2409101
MARIA ELVIRA MISTEL
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

ASSIGNMENT OF INVENTION AND LETTERS PATENT

WHEREAS, we, Kenneth Malone, Martin Nosowitz, Michael Mendolia, Peter Callais, Barbara Stainbrook and Jianfeng Lou have invented certain new and useful improvements in Improved Process for Manufacture of Polyvinyl Chloride (Atty. Docket No. IR 3629NP) for which a provisional application serial number 60/220,752 was filed on July 26, 2000 and for which an application for Letters Patent of the United States has been duly executed by each of us on even date herewith.

AND WHEREAS, ATOFINA Chemicals, Inc., a corporation organized under the laws of the Commonwealth of Pennsylvania, and having a place of business at 2000 Market Street, Philadelphia, Pennsylvania, 19103-3222, hereinafter called the assignee, is desirous of acquiring the entire right, title and interest in and to said invention within the United States of America and its territorial possessions and all foreign countries and any United States and foreign Letters Patent that may be granted therefor.

NOW, THIS INDENTURE WITNESSETH, that for good and valuable consideration, the receipt of which is hereby acknowledged, and with the intention of being legally bound hereby, we have assigned and transferred, and do hereby assign and transfer to the said assignee the entire right, title and interest in and to the said invention within the United States of America and its territorial possessions and all foreign countries and in and to any Letters Patent of the United States and foreign countries and all divisions, reissues, continuations, continuations-in-part, and extensions thereof that may be granted therefor and the right to apply for Letters Patent in foreign countries with full benefit of such priorities as may now or hereafter be granted to us by local laws or by treaty, including any international convention for the protection of industrial property, together with the right to extend the protection of said United States Letters Patent to the various territorial possessions now owned or which may be hereafter acquired by the United States of America, all said rights to be held and enjoyed by the assignee for its own use and behoof, and for the use and behoof of its successors or assigns, to the full end of the term for which said Letters Patent may be granted, as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by us if this assignment and sale

TRADUCCION No. 2409/01
MARIA ELVIRA M. STELL
Traductora e interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

had not been made. And we do hereby request and authorize the Commissioner of Patents, U.S.A., to issue said Letters Patent when granted, in accordance with this assignment.

202
208

We further covenant and agree with the assignee that we have a full and unincumbered title to the invention herein assigned, which title we warrant unto the assignee, and we further agree that we will, without demanding any further consideration therefor, at the request but at the expense of the assignee, do all lawful and just acts, including the execution and acknowledgment of instruments, that may be or become necessary for obtaining, sustaining or reissuing United States or foreign Letters Patent for the said invention, and for maintaining and perfecting the assignee's right to said invention and Letters Patent, particularly in cases of interference and litigation.

IN TESTIMONY WHEREOF, we have hereunto set our hand on the dates indicated below.


Kenneth Malone

7/5/01
Date

Martin Nosowitz

Date


Michael Mendolia

7/6/01
Date

Peter Callais

Date

Barbara Stainbrook

Date

Jianfeng Lou

Date

TRADUCCION No: 24.09/01
MARIA ELVIRA M. V. FELT
Traductora e interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

203
209

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 24.09/01 realizada por María Elvira Martelo, traductora certificada por el Ministerio de Justicia mediante resolución 2879 de 1995 y reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores.

(IR 3629NP)

CESIÓN DE INVENTO Y PATENTE

CONSIDERANDO, que nosotros, **Kenneth Malone, Martin Nosowitz, Michael Mendolia, Peter Callais, Barbara Stainbrook y Jianfeng Lou**, hemos inventado ciertas mejoras nuevas y útiles en un **Proceso Mejorado para la Manufactura de Cloruro de Polivinilo** (Caso de abogado No. IR 3629NP) para las cuales se presentó una solicitud provisional, Número de Serie 60/220,752, el 26 de julio de 2000 y para las cuales cada uno de nosotros ejecutó debidamente una solicitud de Patente de Estados Unidos en la misma fecha.

Y CONSIDERANDO que **ATOFINA Chemicals, Inc.**, una sociedad organizada bajo las leyes del Estado de Pennsylvania, con domicilio comercial en 2000 Market Street, Philadelphia, Pennsylvania, 19103-3222, en adelante el cesionario, desea adquirir todos los derechos, títulos e intereses en y a dicha invención dentro los Estados Unidos de América y en sus posesiones territoriales y en todos los países extranjeros y en y a cualquier Patente extranjera que se le pueda otorgar,

ENTONCES, ESTE DOCUMENTO DA FE, de que por una contraprestación buena y valiosa, cuyo recibo por el presente se reconoce, y con la intención de quedar legalmente obligados por el presente, hemos cedido y transferido, y por el presente cedemos y transferimos a dicho cesionario todos los derechos, títulos e intereses en y

204
210

a dicha invención dentro los Estados Unidos de América y sus posesiones territoriales y todos los países extranjeros y en y a cualquier Patente Norteamericana o extranjera y todas las divisiones y re-expediciones, continuaciones, continuaciones-en-parte y extensiones de las mismas que se puedan otorgar para la misma y el derecho a solicitar una Patente en países extranjeros con todos los beneficios de las prioridades que nos puedan otorgar ahora o más adelante las leyes locales o los tratados, incluyendo cualquier convención internacional para la protección de la propiedad industrial, junto con el derecho a extender la protección de dicha Patente Norteamericana a las diferentes posesiones territoriales que los Estados Unidos de América posee ahora o pueda adquirir en adelante, derechos todos ellos que tendrá y disfrutará el cesionario para su propio uso y beneficio y para el uso y beneficio de sus sucesores y cesionarios, hasta el final del término por el cual se otorgue dicha Patente, tan plena y totalmente como si la misma la hubiéramos tenido y disfrutado nosotros si esta cesión y venta no se hubiera efectuado. Y por el presente solicitamos y autorizamos al Comisionado de Patentes, Estados Unidos de América, la expedición de dicha Patente, cuando sea otorgada, de acuerdo con esta cesión.

Además acordamos con el cesionario que tenemos el título pleno y libre de gravámenes a la invención aquí cedida, título que garantizamos al cesionario y además acordamos que, sin exigir ninguna otra contraprestación por ello, a solicitud pero por cuenta del cesionario, realizaremos todos los actos legales y justos, incluyendo la ejecución y reconocimiento de instrumentos, que puedan resultar necesarios para obtener, sustentar o reexpedir Patentes norteamericanas o extranjeras para dicha

205
24

invención y para mantener y perfeccionar el derecho del cesionario a dicha invención y patente, particularmente en casos de interferencia y litigio.

EN FE DE LO CUAL, hemos firmado en las fechas abajo indicadas.

<u>Kenneth Malone</u>	<u>Fecha</u>
<u>(firma ilegible)</u>	<u>7/03/01</u>
<u>Martin Nosowitz</u>	<u>Fecha</u>
<u>Michael Mendolia</u>	<u>Fecha</u>
<u>(firma ilegible)</u>	<u>7-3-01</u>
<u>Peter Callais</u>	<u>Fecha</u>
<u>(firmado)</u>	<u>Julio 3, 2001</u>
<u>Barbara Stainbrook</u>	<u>Fecha</u>
<u>(firma ilegible)</u>	<u>Julio 6, 2001</u>
<u>Jianfeng Lou</u>	<u>Fecha</u>

(IR 3629NP)

CESIÓN DE INVENTO Y PATENTE

CONSIDERANDO, que nosotros, Kenneth Malone, Martin Nosowitz, Michael Mendolia, Peter Callais, Barbara Stainbrook y Jianfeng Lou, hemos inventado ciertas mejoras nuevas y útiles en un Proceso Mejorado para la Manufactura de Cloruro de Polivinilo (Caso de abogado No. IR 3629NP) para las cuales se presentó una solicitud provisional, Número de Serie 60/220,752, el 26 de julio de 2000 y para las cuales cada uno de nosotros ejecutó debidamente una solicitud de Patente de Estados Unidos en la misma fecha.

206
2/2

Y CONSIDERANDO que ATOFINA Chemicals, Inc., una sociedad organizada bajo las leyes del Estado de Pennsylvania, con domicilio comercial en 2000 Market Street, Philadelphia, Pennsylvania, 19103-3222, en adelante el cesionario, desea adquirir todos los derechos, títulos e intereses en y a dicha invención dentro los Estados Unidos de América y en sus posesiones territoriales y en todos los países extranjeros y en y a cualquier Patente extranjera que se le pueda otorgar,

ENTONCES, ESTE DOCUMENTO DA FE, de que por una contraprestación buena y valiosa, cuyo recibo por el presente se reconoce, y con la intención de quedar legalmente obligados por el presente, hemos cedido y transferido, y por el presente cedemos y transferimos a dicho cesionario todos los derechos, títulos e intereses en y a dicha invención dentro los Estados Unidos de América y sus posesiones territoriales y todos los países extranjeros y en y a cualquier Patente Norteamericana o extranjera y todas las divisiones y re-expediciones, continuaciones, continuaciones-en-parte y extensiones de las mismas que se puedan otorgar para la misma y el derecho a solicitar una Patente en países extranjeros con todos los beneficios de las prioridades que nos puedan otorgar ahora o más adelante las leyes locales o los tratados, incluyendo cualquier convención internacional para la protección de la propiedad industrial, junto con el derecho a extender la protección de dicha Patente Norteamericana a las diferentes posesiones territoriales que los Estados Unidos de América posee ahora o pueda adquirir en adelante, derechos todos ellos que tendrá y disfrutará el cesionario para su propio uso y beneficio y para el uso y beneficio de sus sucesores y cesionarios, hasta el final del término por el cual se otorgue dicha Patente, tan plena y totalmente como si la misma la hubiéramos tenido y disfrutado nosotros si

207
243

esta cesión y venta no se hubiera efectuado. Y por el presente solicitamos y autorizamos al Comisionado de Patentes, Estados Unidos de América, la expedición de dicha Patente, cuando sea otorgada, de acuerdo con esta cesión.

Además acordamos con el cesionario que tenemos el título pleno y libre de gravámenes a la invención aquí cedida, título que garantizamos al cesionario y además acordamos que, sin exigir ninguna otra contraprestación por ello, a solicitud pero por cuenta del cesionario, realizaremos todos los actos legales y justos, incluyendo la ejecución y reconocimiento de instrumentos, que puedan resultar necesarios para obtener, sustentar o reexpedir Patentes norteamericanas o extranjeras para dicha invención y para mantener y perfeccionar el derecho del cesionario a dicha invención y patente, particularmente en casos de interferencia y litigio.

EN FE DE LO CUAL, hemos firmado en las fechas abajo indicadas.

(firma ilegible)
Kenneth Malone

7/6/01
Fecha

Martin Nosowitz

Fecha

(firma ilegible)
Michael Mendolia

7-6-01
Fecha

Peter Callais

Fecha

Barbara Stainbrook

Fecha

Jianfeng Lou

Fecha

208
214

CERTIFICADO NOTARIAL

ESTADO DE PENNSYLVANIA

CONDADO DE PHILADELPHIA

POR EL PRESENTE SE CERTIFICA que estas copias de la Cesión del Número de Serie Norteamericano "desconocido" presentadas el 11 de julio de 2001, y el No. de Serie Norteamericano 60/220,752 presentado el 26 de julio de 2000 y ejecutado por Kenneth Malone, Martin Nosowitz, Michael Mendolia, Peter Callais, Barbara Stainbrook y Jianfeng Lou, son reproducciones de las Cesiones originales presentadas en la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos de América.

Firmado y sellado hoy 17 de julio de 2001 en Philadelphia, Pennsylvania, Estados Unidos de América.

(Firma ilegible) Notario Público

(Sello) Sello Notarial, Geraldine M. McMenamin, Notario Público, Philadelphia, Condado de Philadelphia. Mi comisión expira el 24 de agosto de 2002. Miembro de la Asociación de Notarios de Pennsylvania.

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por Geraldine M. McMenamin

3. Actuando en su capacidad de Notario Público, Condado de Philadelphia

209
215

4. Lleva el sello/timbre de Geraldine M. McMenamin, Notario Público, Estado de Pennsylvania.

CERTIFICADO

5. En Harrisburg, Pennsylvania.

6. el 6 de septiembre de 2001

7. Por el Secretario de Estado de Pennsylvania.

8. No. 0122895 ✓

9. Sello/timbre: EL SELLO DEL SECRETARIO DE ESTADO, PENNSYLVANIA.

10. Firma: (Firma) Kim Pizzigrilli.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

COLO 12862-801-001-8

WPCL 12862 ID 3

SEP 27/01

Maria E. Martelo
TRADUCCION No: 2409101
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 100 Min. Justicia
MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES
175227
MARIA ELVIRA MARTELO
BOCARTERO DESEMPLEO

CO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TRABAJO
2001 SEP 28 A 11:52
Jefe de LEGALIZACIONES
S. LAFE DE BOGOTÁ S.C.

118

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HALO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIOR(ES) FIRMA(S) PUESTA(S) POR [Signature]

[Signature] IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s) _____

ES(SUN) AUTENTICA(S) _____

SANTAFE DE BOGOTA, 28 SET. 2001



2do. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio ~~216~~

Radicación no 01 - 60486

Concepto Técnico no 1671 Clasificación Internacional de Patentes: C 08 F 2/00

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de Patente de Invención:

- | | | |
|--|--|--|
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene un resumen de la invención (Art.26-e). |
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d). |
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene la descripción de la invención (Art.26-b). |
| SI ☐] | NO ☐] | NO ES APLICABLE ☒ Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d) |
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c). |
| SI ☐] | NO ☒] | NO ES APLICABLE ☐ Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h). |
| SI ☐] | NO ☒] | NO ES APLICABLE ☐ Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i). |
| SI ☐] | NO ☒] | La Invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-J). |
| SI ☒] | NO ☐] | NO ES APLICABLE ☐ La prioridad coincide con la materia reivindicada. |
| SI ☒] | NO ☐] | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

OBSERVACIONES Y OTROS:

EXAMINADOR TÉCNICO
202043

Bogotá D. C., 2002-08-22

2020
Bogotá D.C.

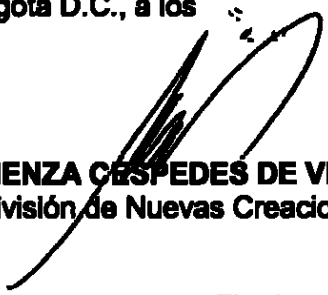
Doctor
EMILIO FERRERO
Apoderado

REFERENCIA:	Radicación No.	01-80486
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	416
	Oficio No.	1671
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión. De acuerdo con lo anterior éste se publicará a partir del 25 de enero de 2003.

Cúmplase

Dado en Bogotá D.C., a los


ALIX CARMENZA CESPÉDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Bogotá, DC, El extracto de esta solicitud fue publicado en el número de
la Gaceta de Propiedad Industrial, de fecha . El término hábil señalado por la
ley expiró el y SI ___ NO___ se presentaron oposiciones por parte de terceros.