

207
207

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-056932- -00005-0000

Fecha: 2008-01-16 12:51:23 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act 467 SOLICIPRORROGA Folios: 2

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Ref.: Expediente No. 04-56.932

Solicitud de registro para la patente PCT titulada
ADICIÓN DE INDICADORES ORGANICOS DURANTE
LA CAIDA DE PRESION EN LA POLIMERIZACIÓN DE
MONOMEROS DE CLORURO DE VINILO.

Solicitante: Akzo Nobel N.V.

Darío Cárdenas Navas, identificado como aparece al pie de mi firma y en respuesta al Oficio No. 13309 de fecha 19 de Octubre de 2007, atentamente solicito me sea concedida la prórroga al término establecido por el Artículo 45 de la Decisión 486.

Para tal efecto, adjunto el recibo oficial correspondiente.

Atentamente,

Darío Cárdenas Navas
c.c. 17.066.629 de Bogotá LNA
t.p. 1.250 c.s.j.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-056932- -00005-0000

Fecha: 2008-01-16 12:51:23 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 467 SOLICIPRORROGA Folios: 2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT: 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 3,707
FECHA : ENERO 15 DE 2008

EXP. 0436.932

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CARDENAS Y CARDENAS P.I.	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	2663796	15/01/2008	1,311,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-08	PRORROGA DE TERMINOS	75,000.00
		31 PRORROGA DE TERMINOS	75,000.00
		TOTAL :	\$ 75,000.00

SON: SETENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

CARDENAS & CARDENAS
ABOGADOS

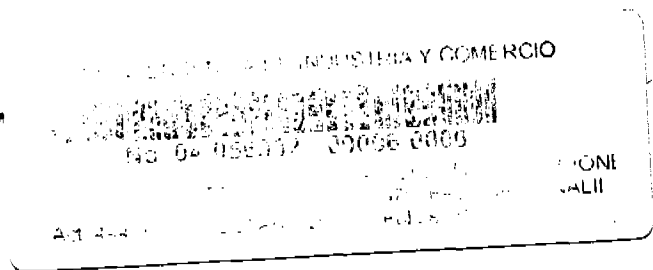
909
209

Señores

Superintendencia de Industria y Comercio

División de Nuevas Creaciones

E. S. D.

**Ref: Expediente No. 04-056.932**

Solicitud de registro de patente de invención denominada "Adición de Iniciadores Orgánicos Durante la Caída de Presión en la Polimerización de Monómeros de Cloruro de Vinilo"

Solicitante: Akzo Nobel N.V.

Yo Darío Cárdenas Navas, identificado como aparece al pie de mi firma y obrando en mi condición de apoderado de la sociedad **Akzo Nobel N.V.**, solicitante de la patente en referencia, a continuación doy respuesta al Oficio No. **13309**, mediante el cual se presenta el Concepto Técnico No. **1892**, que fue notificado por fijación en lista el 19 de Octubre de 2.007.

1. Respuesta a las consideraciones especiales sobre la prioridad.

En cuanto al rechazo de la prioridad reclamada sobre el documento **US 60/342,434** del 21 de Diciembre de 2001, a continuación me permito demostrar que la materia objeto contenida en el documento Norteamericano citado como prioridad, también debe ser tenida en cuenta como documento de prioridad en el presente caso, debido a que sí contiene los elementos y detalles técnicos en los cuales se centra la solución propuesta en la presente solicitud Colombiana.

En el numeral 2 del citado Concepto Técnico, el señor examinador establece lo siguiente:

"Al realizar el análisis de la materia contenida en cada una de las dos prioridades se observa lo siguiente:

- La solicitud presentada en Norte América se titula: "DOSIFICACION CONTINUA DE INICIADORES EXTREMADAMENTE RAPIDOS, DURANTE REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN". En las reivindicaciones de la solicitud se menciona que el proceso para polimerizar monómeros de cloruro de vinilo y opcionalmente monómeros adicionales, se realiza usando uno o más iniciadores orgánicos, con por lo menos parte del iniciador siendo dosificado a la mezcla de polimerización a la temperatura de reacción, caracterizado en que esencialmente todo el iniciador orgánico usado en el proceso de polimerización tiene un tiempo de vida media de 0.0001 horas a 0.05 horas a la temperatura de polimerización.

Se especifica que el iniciador es dosificado continuamente o intermitentemente durante un periodo donde por lo menos 20% de todos los monómeros que son usados han sido polimerizados.

[...].

Como se puede observar, la materia de la solicitud europea corresponde a la de la solicitud colombiana [...]; pero la materia de la solicitud Norteamericana no corresponde a la materia de la solicitud en estudio, pues en aquella no se hace mención específica de la adición de iniciadores durante el comienzo de la polimerización y durante o después de la caída de presión en el reactor, detalle técnico en el cual se centra la solución técnica de la solicitud colombiana.

Dado lo anterior, [...] **NO se acepta la prioridad sobre la solicitud de Estados Unidos No. 60/342,434 del 21 de diciembre de 2001.** "

Sobre este particular, me permito dirigir la atención del señor Examinador al hecho de que dentro de las enseñanzas de la solicitud Norteamericana, **Si se hace mención a la adición de iniciadores durante el comienzo de la polimerización y durante la caída de presión en el reactor**, toda vez que en el Ejemplo 1 y en la tabla 1, de dicho documento (ver página 8, líneas 10 a 31 y página 9 del documento US No. 60/342,434), claramente se puede determinar que **se adiciona una parte del peróxido iniciador (500 ppm) en el periodo inicial de la polimerización (los primeros 30 minutos), y posteriormente se dosifican 300 ppm/hora, del mismo peróxido por un periodo de 2.5 horas.**

Adicionalmente, **en la tabla 1**, se muestra que el tiempo de presión constante de la reacción fue de 2.5 horas, mientras que la dosificación del iniciador se extendió por un tiempo total de 3 horas, lo cual claramente indica que durante el periodo de caída de la presión (es decir, durante los últimos 30 min. de la reacción) también se dosificó el iniciador.

En consecuencia, **tanto en el Ejemplo 1 como en la tabla 1 del documento de prioridad Norteamericano, se evidencia que la materia revelada en dicho documento sí corresponde a la misma materia objeto de la presente solicitud Colombiana, y por lo tanto, la solicitud norteamericana verdaderamente enseña el concepto general que es reivindicado en la presente solicitud de patente. Por lo tanto, la prioridad reclamada sobre las enseñanzas del documento US 60/342,434 es válida y debe ser aceptada por ese Despacho.**

1.1 Argumentos adicionales que demuestran la validez de la prioridad sobre el documento US 60/342,434.

De otra parte, además de que es clara y evidente la existencia de los mismos elementos inventivos de la presente invención, dentro de las enseñanzas de la solicitud Norteamericana sobre la cual se reivindica prioridad, tal y como se mencionó anteriormente, también se debe tener en cuenta que de acuerdo con el Artículo 4, literal F, del Convenio de París, el cual ha sido ratificado por nuestro país, dicha reivindicación de prioridad es completamente aceptable.

En efecto, específicamente el Artículo 4 (F) del Convenio de París, establece que: "Ningún país de la Unión podrá rehusar una prioridad o una solicitud de patente por el motivo de que el depositante reivindica prioridades múltiples, aun cuando éstas procedan de países diferentes, o por el motivo de que una solicitud que reivindica una o varias prioridades contiene uno o varios elementos que no estaban comprendidos en la solicitud o solicitudes cuya prioridad es reivindicada, con la condición, en los dos casos, de que haya unidad de invención, según la ley del país.

En lo que se refiere a los elementos no comprendidos en la solicitud o solicitudes cuya prioridad es reivindicada, el depósito de la solicitud posterior da origen a un derecho de prioridad en las condiciones normales.¹ (Subrayado fuera de texto).

En consonancia con lo establecido en dicho Artículo 4 del Convenio de París, el solicitante de la presente invención, reivindica en forma completamente valida la prioridad sobre dos documentos de solicitud de patente, que fueron debidamente presentados en países pertenecientes a la unión, tales como los países reunidos por la Oficina Europea de Patentes (EPO) y los Estados Unidos de América.

Además, de acuerdo con dicho Art.4 F) del Convenio de París, es claro que así no existieran todos y cada uno de los elementos técnicos de la solicitud Colombiana dentro de la solicitud Norteamericana, también resultaría completamente valida dicha prioridad, toda vez que, claramente se afirma que ningún país que sea miembro de dicho convenio, podrá rehusar una solicitud de patente o de prioridad, simplemente porque en la solicitud bajo estudio, se encuentren elementos adicionales que no estaban dentro de las reivindicaciones del texto de la solicitud sobre la cual se reclama la prioridad.

En vista de lo anterior, es evidente que el citado Art. 4 (F) del Convenio de París, resulta aplicable en el presente caso, debido a que el solicitante reclama una prioridad múltiple (sobre dos documentos), en donde en uno de los dos documentos, específicamente en el documento de la solicitud Europea No. 02077471.7, se indican en forma completamente explícita todos y cada uno de los detalles técnicos de la invención en el capítulo reivindicatorio; mientras en el documento US 60/342,434, se hace una revelación de los mismos detalles técnicos, en el ejemplo 1 y la tabla 1, pero en una forma no tan explícita y evidente como se hace en el caso del documento Europeo.

Por lo tanto, el hecho de que el documento Norteamericano también enseñe las mismas características técnicas, así no sea en la misma la forma explícita que se empleó en el documento Europeo, no quiere decir que dicha prioridad no sea valida. Por el contrario, la prioridad reclamada sobre la solicitud

¹ http://www.wipo.int/treaties/es/ip/paris/trtdocs_wo020.html#P43_3906

Norteamericana, es completamente aceptable, debido a que dentro del texto de la solicitud US 60/342,434, si existen claras indicaciones técnicas que demuestran que dentro de la descripción, y específicamente, en el ejemplo 1 y la tabla1 de dicho texto, se encuentran descritos los detalles técnicos en los cuales cual se centra la solución técnica de la solicitud colombiana, lo cual es una prueba irrefutable de que la prioridad reivindicada sobre las enseñanzas del documento Norteamericano, es valida.

En este punto, me permito dirigir la atención de ese Despacho al hecho de que el Convenio de París, es completamente claro al establecer que la prioridad no podrá ser rehusada por el motivo de que ciertos elementos de la invención para los que se reivindica la prioridad no figuren en las reivindicaciones formuladas en la solicitud presentada en el país de origen, es decir, en la solicitud sobre la cual se reclama la prioridad, **siempre que el conjunto de los documentos de la solicitud revele de manera precisa la existencia de los citados elementos** (ver Art. 4, literal H del Convenio de París).

2. **Modificaciones a la descripción y a las reivindicaciones para realzar la Claridad de la Solicitud Colombiana.**

Teniendo en cuenta los comentarios presentados por parte del señor Examinador en los numerales 4.1 y 4.2 del Concepto Técnico No. 1892, atentamente me permito manifestar que con el ánimo de realzar la claridad de la invención para propiciar un mejor entendimiento de la misma, **el solicitante desea enmendar algunos errores cometidos de forma involuntaria en la redacción de la descripción en Español, así como también incluir en forma apropiada las conversiones de unidades al sistema internacional, tal y como es exigido por ese Despacho.**

Las modificaciones realizadas en la descripción son las siguientes:

- En la página 7 (folio 49), se ha corregido la redacción de la expresión incorrecta "[...] la vida media del sistema redox es la vida media según se midió cuando todos los componentes del sistema están presentes", para que se lea en forma correcta de la siguiente manera: "[...] la vida media

del sistema redox es la vida media medida cuando todos los componentes del sistema están presentes”.

- En la página 9 (folio 51), se ha corregido la redacción de la expresión incorrecta *“Si una dispersión de iniciador es agregada, entonces la dispersión puede ser sea del iniciador mismo o [...]”*, para que se lea en forma correcta de la siguiente manera: *“Si una dispersión de iniciador es agregada, entonces la dispersión puede ser del iniciador mismo o [...]”*.
- Adicionalmente, en las páginas 17 y 18 (folios 59 y 60), se ha incluido entre paréntesis, el valor en Sistema Internacional de Unidades (Mega-Pascales MPa), correspondiente a la medida de presión empleada en el texto, denominadas “barg” y “bar”.
- Finalmente, en la tabla 1 (página 20), también se ha incluido entre paréntesis, el valor en Mega-Pascales (MPa), correspondiente a las medidas de presión denominadas “barg” y “bar”.

Las modificaciones realizadas al capítulo reivindicatorio, son las siguientes:

- Se ha modificado la redacción de las reivindicaciones para definir la invención empleando el formato de preámbulo y parte caracterizante, situando en el preámbulo el campo de la invención de forma inequívoca y las características que ya forman parte del estado de la técnica, seguido de la expresión **“caracterizado por”**, y finalmente, la parte caracterizante en la cual se mencionan las características novedosas e inventivas del proceso reivindicado.
- Adicionalmente, **es deseo del solicitante eliminar** de la actual reivindicación 1, la expresión *“con la condición de que el polímero formado no está sujeto a calentamiento dieléctrico de radiofrecuencia en la presencia de un iniciador orgánico adicional”*. Esto, debido a que en la nueva redacción del capítulo reivindicatorio presentado se define el proceso reclamado en los términos exigidos por el señor Examinador, eliminando de dicha definición características que no son propias del proceso reivindicado. Además, dicha restricción ya no es necesaria debido que los iniciadores adicionales tienen un tiempo de vida media de menos de 1 hora a la temperatura de polimerización.

En consecuencia, es deseo del solicitante presentar un **capítulo reivindicatorio modificado, compuesto por cinco (5) reivindicaciones**, las cuales se ven soportadas en su totalidad en el capítulo reivindicatorio originalmente presentado.

Sobre este particular, atentamente me permito manifestar al señor Examinador que las modificaciones realizadas tanto en la descripción como en el nuevo capítulo reivindicatorio, **NO** amplían de ninguna manera el alcance de la invención, **sino que por el contrario tienen como finalidad delimitar de forma apropiada la materia objeto de la invención solicitada**, para propiciar un mejor entendimiento del espíritu inventivo de la presente solicitud de patente.

3. Conclusión

En primer lugar, resulta evidente que a la luz del artículo 4, literales F y H, del Convenio de París, y del conjunto de las enseñanzas encontradas en el ejemplo 1 y la tabla 1 del documento Norteamericano US 60/342,434, resulta innegable, la existencia de todos y cada uno de los detalles técnicos que comprenden la invención reivindicada tanto en el documento Europeo (ya aceptado) como en el documento Norteamericano, del cual se ha demostrado su pertinencia y validez como documento de prioridad en el presente caso.

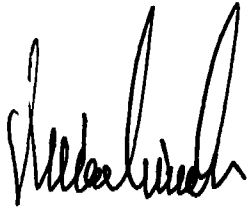
Adicionalmente, las modificaciones realizadas por el solicitante tanto en la descripción como en el capítulo reivindicatorio de la solicitud Colombiana No. **04-056.932**, tendientes a definir en forma clara y precisa la materia objeto de dicha solicitud, **permiten superar las objeciones presentadas por parte del señor Examinador en virtud de los Artículos 28 y 30 de la Decisión 486**, haciendo que la materia objeto reclamada, no solo sea fácil de comprender por un lector medianamente versado en la materia, sino que además, resulten fácil de identificar las diferencias y las ventajas técnicas que implica la misma, para poder gozar del privilegio de patente de invención solicitado.

Por lo tanto, me permito solicitar a ese Despacho, se sirva llevar nuevamente a cabo el estudio de la presente solicitud a la luz de las modificaciones y de los argumentos aquí presentados, para conceder el privilegio de patente solicitado para la materia objeto reivindicada.

4. **Anexos**

- Recibo oficial de caja No. 08-14,513 correspondiente al pago de las tasas por las modificaciones realizadas.
- Copia de la descripción completa en la cual se han reemplazo las páginas números 7, 9 17, 18 y 20, en las que se han llevado a cabo las modificaciones anteriormente descritas.
- Nuevas páginas 21 y 22, que corresponden al capítulo reivindicatorio modificado, tal y como se describió anteriormente.

Atentamente,



DARIO CARDENAS NAVAS

C.C. 17.066.629 *LHR*

T.P. 1.250

217
217

ADICIÓN DE INICIADORIZADORES ORGÁNICOS DURANTE LA CAÍDA DE
PRESIÓN EN LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS
DE CLORURO DE VINILO

La presente invención se relaciona con un proceso en donde uno o más iniciadores son usados para polimerizar una mezcla que contiene uno o más monómeros de los cuales uno es el monómero de cloruro de vinilo (VCM).

Como es conocido para las personas versadas en la técnica, tal proceso puede llevarse a cabo de muchas maneras diferentes. Es generalmente deseado acortar el tiempo total de polimerización. Esto puede lograrse por medio de acortar el periodo de presión constante en el reactor de polimerización, o por medio de reducir el tiempo requerido para completar la reacción de polimerización después de que la presión en el reactor inicia su descenso. Un ejemplo de un proceso en donde el tiempo de la caída de presión es reducido es en la US 5,908,905, en donde se describe un proceso que es completado a una temperatura mayor que la temperatura preestablecida para la polimerización. Sin embargo, tal incremento de temperatura puede resultar en la

descolorización del polímero. Por encima de todo, tiene la desventaja de influenciar el peso molecular de los polímeros formados. La US 5,739,222 describe otro proceso, en donde cuando la presión interna del reactor declina, monómero adicional es alimentado al reactor. Este procedimiento afectará significativamente las propiedades físicas de las partículas del polímero.

La US 4,015,065 describe un proceso en donde el iniciador de polimerización es agregado en la caída de presión al polímero formado, mientras se somete el polímero a calentamiento por dieléctrico y radio frecuencia. Con este proceso, el propósito es remover o remover parcialmente el monómero de haluro de vinilo abundantemente presente a partir del polímero de haluro de vinilo. El uso del calentamiento con dieléctrico por radio frecuencia es menos deseado, ya que esta energía intensiva afecta las propiedades, tal como la estabilidad térmica y el color del polímero producido.

Es un objeto de la presente invención suministrar un proceso mejorado que solucione las desventajas de los procesos del estado de la técnica. Más específicamente, se propone suministrar un proceso en donde el tiempo

general de polimerización es reducido por una reducción en el tiempo de la caída de presión.

El proceso de la presente invención es un proceso como se describió en el párrafo de apertura, y en donde uno o más iniciadores son agregados a una mezcla de polimerización en la temperatura de reacción cuando la presión en el reactor de polimerización está cayendo debido a agotamiento del monómero de cloruro de vinilo, con la condición de que el polímero formado no esté sometido a calentamiento dieléctrico por radio frecuencia en la presencia del iniciador orgánico adicional.

Durante las polimerizaciones de VCM, la presión inicialmente es proporcional a la temperatura de la mezcla de reacción. Esto es debido a que la presión en el reactor de polimerización es determinada predominantemente por la presión de vapor del VCM en la mezcla de polimerización. Hacia el final de la reacción de polimerización, el VCM está agotado. En un cierto momento no hay fase líquida de VCM presente más y la presión en el reactor comienza a caer por debajo de la presión observada de otra manera a esta temperatura. Después y/o durante la caída de presión todavía está

310
up

presente el VCM en la fase gas, pero típicamente más y más ha sido absorbido en el agua y la fase de polímero de la mezcla de reacción. En este momento la velocidad de polimerización disminuye convencionalmente y la capacidad de enfriamiento del reactor no es usada óptimamente.

Los inventores han identificado ahora estos problemas y han encontrado que la capacidad de enfriamiento disponible del reactor puede ser usada más eficientemente si la velocidad de polimerización es promovida por la adición de uno o más iniciadores después de que la caída de presión inicial y/o durante la caída de presión. Preferiblemente, el iniciador es agregado en o después del momento en el cual la presión cae en el reactor. Es menos preferido agregar dicho iniciador antes de ese momento, ya que esto puede conducir a una reacción de desbocamiento no deseada, la cual es generalmente acompañada por un incremento en la presión no deseado y peligroso. Aparte de un uso más eficiente de la capacidad de enfriamiento, el tiempo de polimerización total es reducido debido a una mayor rata de caída de presión, acortando por lo tanto el periodo en el cual la presión del reactor está cayendo. También, el espacio-tiempo del reactor es mejorado.

Por el término "después del inicio de la caída de presión y/o durante la caída de presión" se quiere significar el tiempo durante el cual la presión en el reactor de polimerización cae, incluyendo los treinta minutos, preferiblemente 20 minutos, más preferiblemente 10 minutos, y mucho más preferiblemente 5 minutos, antes de que la caída de presión sea realmente observada. Más preferiblemente, la adición del iniciador tiene lugar cuando la presión se vuelve menor que la presión que era observada anteriormente a la misma temperatura.

Los iniciadores pueden ser de cualquier clase de peróxido orgánico adecuado para el uso en el proceso de polimerización, tal como peroxidicarbonatos y acetil-ciclohexil-sulfonil-peróxido. Por lo tanto, el iniciador adicional puede ser el mismo que o diferente del iniciador o iniciadores usados en la polimerización antes de la caída de presión. Más preferido los iniciadores adicionales son iniciadores rápidos tal como peróxidos orgánicos que tienen una vida media de 0.0001 a 1 hora a la temperatura de polimerización. Aún más preferidos son peróxidos que tienen un rango de vida promedio entre 0,0001 a 0,5 horas a la temperatura de polimerización.

Más preferidos son los peróxidos extremadamente rápidos que tienen una vida promedio entre 0.0001 a 0.05 horas a la temperatura de polimerización.

Ejemplos preferidos de peróxidos orgánicos usados en el proceso de la invención son acetato de metoxi de 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi, acetato de metoxi de tert-butilperoxi, acetato de metoxi de tert-amilperoxi, acetato de de etoxi de tert-butilperoxi, peróxido de diisobutanoilo (Trigonox® 187), peróxido de hexanoilo pivaloilo, peróxido de 2-etil-butanoil-isononanoilo, peróxido de isobutanoil-lauroilo, peróxido de isobutanoil-isononanoilo, oxalato de bis(tert-butilperoxi), oxalato de butilperoxi ciclododecil-tert, 2,2-bis-2-etilhexanoilperoxi-4-metilpentano, 2,2,-bis(2,2-dimetilpropanoilperoxi)-4-metilpentano, 1-(2-etilhexanoilperoxi)-1,3-dimetilbutil-1-peroxipivalato (Trigonox® 267) o 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxineodecanoato (Trigonox® 423), peroxineodecanoato de tert-amino (Trigonox® 123), peroxineodecanoato de tert-butilo (Trigonox® 23), (m,p)di(2-isopropil-2-peroxineodecanoato), de benceno, 2-metil-4-hidroxipentano-2-peroxineodecanoato, α -cumil peroxineodecanoato (Trigonox®

99), y peroxidecanoato y peroxidicarbonatos tales como di-sec-butilperoxidicarbonato (Trigonox® SBP), peroxidicarbonato de di(4-tert-butilciclorohexil) (Prekadox® 16) y peroxidicarbonato de di(2-etilhexil) (Trigonox® EHP).

Otros peróxidos orgánicos que tienen un rango de vida promedio entre 0.0001 a 1 hora en la temperatura de polimerización también pueden ser usados. El hecho de si un peroxido es adecuado y tiene la vida media requerida puede ser determinado por estudios de descomposición térmica convencional en monoclorobenceno, lo que es bien conocido en la técnica (ver por ejemplo el folleto "iniciadores para altos polímeros" con código 1001 3921001 disponible de Akzo Nobel).

El iniciador de acuerdo con la invención puede ser un sistema de iniciación redox. En tal caso el agente de reducción, el agente de oxidación, o ambos pueden ser dosificados de acuerdo con la invención. Para tales sistemas redox, la vida media del sistema redox es la vida media medida cuando todos los componentes del sistema están presentes. Sin embargo, en vista del

hecho de que los sistemas redox típicamente contienen metales pesados y/o agentes de reducción no deseados, los iniciadores de la presente invención preferiblemente no son tales sistemas de iniciación redox.

La cantidad de iniciador (o iniciadores) que va a ser usada en un proceso de acuerdo con la invención después del inicio de la caída de presión y/o durante la caída de presión está dentro del rango convencionalmente usado en los procesos de polimerización. Típicamente, este rango tiene un límite inferior de 0.001% en peso (porcentaje p/p) de iniciador adicional y más preferiblemente de 0.005% p/p, y un límite superior de 0.3% p/p del iniciador adicional, preferiblemente de 0.2% p/p; más preferiblemente, 0.05% p/p, con base en el peso del monómero de VCM, es usado.

El iniciador adicional es agregado al reactor en la forma pura o, preferiblemente, en la forma de una solución diluida o dispersión (tal como una suspensión o emulsión). Uno o más disolventes adecuados pueden ser usados para diluir el iniciador. Preferiblemente, tales disolventes son removidos fácilmente durante las etapas en donde el polímero es trabajado después del proceso de

polimerización, tales como alcoholes, o son de tal naturaleza que es aceptable dejarlos como residuos en el polímero final, como en el caso de disolventes que son plastificadores deseados para la resina final. Adicionalmente, puede ser ventajoso, pero no necesariamente requerido, que tales disolventes no afecten adversamente la estabilidad térmica del iniciador disuelto allí, y pueda ser verificado por medio de analizar la temperatura de vida promedio del iniciador en dicho disolvente. Un ejemplo de un disolvente es isododecano. Si una dispersión de iniciador es agregada, entonces la dispersión puede ser del iniciador mismo o de una solución del iniciador, preferiblemente, en dichos disolventes adecuados. Preferiblemente, la dispersión es una dispersión acuosa. Preferiblemente, el iniciador es agregado en una concentración de por lo menos 0.1% p/p, más preferiblemente 0.5% p/p, y más preferiblemente 2% p/p, y mucho más 75% p/p, más preferiblemente a lo sumo 60% p/p, y aun mucho más preferido a lo sumo 50% p/p, más preferiblemente todavía 25% p/p, y mucho mas preferible 15% p/p. entre más diluidas las soluciones del iniciador o las dispersiones se asegura el mezclado rápido del iniciador y la mezcla de polimerización, lo que lleva a un uso mas eficiente del

iniciador, lo que es importante para los iniciadores rápidos que son usados.

La adición después de iniciar la caída de presión y/o durante la caída de presión preferiblemente es la adición de iniciadores rápidos que tienen una vida media de menos de 1 hora a la temperatura de polimerización, a medida que una cantidad relativamente pequeña residual del iniciador permanecerá en el polímero formado. Para poder reducir la cantidad residual aún más, es preferido agregar peróxidos extremadamente rápidos que tienen una vida media de menos de 0.005 horas a la temperatura de polimerización. Sin embargo, un iniciador más lento puede también ser empleado. En este caso puede ser preferido agregar un depurador que es capaz de neutralizar o destruir el iniciador residual en cualquier etapa subsecuente a aquella a un grado que la cantidad residual del iniciador en el polímero sea aceptable. Esto también contemplo el agregar un depurador cuando se usan peróxidos rápidos y/o extremadamente rápidos.

Durante la primera parte de la reacción de polimerización cualquier sistema iniciador convencional puede ser usado. Aquí, el iniciador que puede adicionarse

intermitentemente o continuamente a la mezcla de polimerización a la temperatura de polimerización. Todo el iniciador que puede ser agregado al reactor de una vez en justamente una porción. En tal caso, preferiblemente un iniciador relativamente lento que tenga una vida media de más de una hora es usado. El iniciador también puede ser agregado en por lo menos 2, preferiblemente 4, más preferiblemente por lo menos 10, y mucho más preferiblemente por lo menos 20 momentos.

Típicamente, uno o más coloides protectores son usados en el proceso de polimerización de la invención. Ejemplos de coloides protectores adecuados son los coloides protectores tales como alcoholes de polivinilo (PVA), que pueden, por ejemplo, ser acetatos de polivinilos saponificados (parcialmente) con un grado de hidrólisis de por lo menos 40%, más preferiblemente por lo menos 60%, y más preferiblemente por lo menos 62%, y un grado de hidrólisis, de a lo sumo 90%, más preferiblemente a lo sumo 85%, y más preferiblemente a lo zumo 80%. Sí por ejemplo dos PVA son empleados, ambos PVA pueden tener un grado de hidrólisis similar. También se puede visualizar que los dos PVA tengan un grado diferente de hidrólisis. Aunque dichos PVA son los coloides protectores preferidos

para procesos de acuerdo con la invención, también es posible usar otros coloides protectores convencionales, tal como polímeros solubles en agua celulósicos, agentes emulsificantes solubles en aceite o agentes emulsificantes solubles en agua. También se ha visualizado emplear una combinación de dos o más de los coloides protectores anteriores. La cantidad y tipo de coloide que debe ser usada es bien conocida y convencional. Opcionalmente, tales coloides también pueden ser agregados después del inicio de la caída de presión y/o durante la caída de presión. Si se usan después del inicio de la caída de presión y/o durante la caída de presión, ellos pueden ser agregados juntos con o separadamente el iniciador que es agregado de acuerdo con la invención.

Sin embargo, en una modalidad preferida uno o más tensoactivos son agregados después del inicio de la caída de presión y/o durante la caída de presión. Si se usa de esa manera, ellos pueden ser agregados junto con o separadamente del iniciador que es agregado de acuerdo con la invención. La adición de tales tensoactivos se puede encontrar que es bastante útil, ya que estos reducen la formación (excesiva) de espuma en el proceso.

Ejemplos de tensoactivos adecuados son los acetatos de polivinilo con un grado de hidrólisis de menos de 60% y reductores de espuma convencionales (desespumantes), como se conoce generalmente por las personas versadas en la técnica. Preferiblemente, los tensoactivos son agregados junto con el iniciador adicional.

Preferiblemente la adición del iniciador, del coloide opcional y del tensoactivo opcional, sea durante el tiempo de presión constante o después y/o durante la caída de presión, puede ser efectuado en cualquier punto de entrada adecuado del reactor. Tal punto de entrada puede estar posicionado debajo o encima de la superficie de la mezcla de reacción, según se desee. La adición de estos compuestos puede ser separadamente al reactor por medio de puntos de entrada individuales, o pueden ser premezclados y entrar al reactor por medios de un puerto de entrada, o una combinación de tales técnicas puede ser usada. Si se agrega agua en el curso del proceso de polimerización, por ejemplo para compensar el encogimiento del contenido del reactor debido a la reacción de polimerización puede ser ventajoso usar la línea por medio de la cual esta agua es agregada para también agregar el iniciador y/o el coloide protector

opcional y/o el tensoactivo. También se ha visualizado que el reactor comprenda tubería dedicada y una pluralidad de puntos de entrada localizados en diferentes posiciones sobre la periferia de dicho reactor, de modo que se asegure un mezclado mejor, más rápido y más homogéneo del iniciador, el coloide protector, y/o el tensoactivo en la mezcla de reacción. Si el reactor comprende adicionalmente un condensador de reflujo, se ha contemplado que agregar estos componentes a la mezcla de reacción por medio del condensador de reflujo.

El proceso de acuerdo con la invención está dirigido a polimerizar mezclas de monómero que comprenden monómero de cloruro de vinilo (VCM). Preferiblemente, El proceso de acuerdo con la invención involucra la polimerización de mezclas de monómero que comprenden por lo menos 5% en p/p de VCM, preferiblemente por lo menos 10% p/p, más preferiblemente por lo menos 20% p/p, y más preferiblemente por lo menos 50% p/p de VCM, con base en el peso de todo el monómero. Los comonómeros que pueden ser usados son del tipo convencional e incluyen cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, etileno, propileno, acrilonitrilo, estireno, y (met)acrilatos. Más preferiblemente, por lo menos 80% p/p de los monómeros

que son polimerizados se hacen de VCM, mientras que en la mayoría del proceso preferido el monómero consiste esencialmente de VCM. Como es conocido en la técnica, la temperatura de polimerización de tales procesos a un buen grado determina el peso molecular de la resina resultante.

El proceso de polimerización puede ser conducido como un proceso de masa en donde la mezcla de reacción es predominantemente monómero, o como un proceso de suspensión más preferido, en donde la mezcla de reacción típicamente es una suspensión de monómero en agua, o como un proceso de emulsión o micro emulsión en donde el monómero típicamente es emulsificado en agua. En estos procesos los aditivos usuales tendrán que ser usados. Si el monómero está presente en la forma de una suspensión en agua, los aditivos usuales tales como tensoactivos, agentes anti ensuciamiento, amortiguadores de pH etc. pueden estar presentes. Dependiendo del tipo de polímero deseado, cada uno de los procesos anteriormente mencionados puede ser el preferido. El proceso de acuerdo con la invención es especialmente adecuado para el uso en procesos de suspensión.

Después de la polimerización, el (co)polímero (o resina) resultante será trabajado como es usual en la técnica. Los polímeros obtenidos por una polimerización de suspensión de acuerdo con la invención por ejemplo, serán sometidos a las etapas de secado y tamizado usuales. Es preferido que la resina resultante contenga menos de 50 ppm de iniciador residual, más preferiblemente menos de 40 ppm, y mucho más preferiblemente menos de 25 ppm del iniciador, inmediatamente después de secado durante 1 hora a 60°C y el tamizado, ya que tales resinas exhiben excelente estabilidad al calor según se midió con un Metrastat® PSD260 es un horno de ensayo de acuerdo con ISO 182-2 (1990E). La estabilidad al calor mejorada probada que la resina no se descoloriza realmente cuando es sometido a las etapas de procesamiento por fusión, por ejemplo, para formar artículos formados. Por lo tanto el proceso puede comprender una etapa de proceso adicional en la cual el exceso de iniciador es descompuesto. Preferiblemente, dicha etapa del proceso es tomada después de que la reacción de polimerización ha terminado y antes de que la resina haya sido secada.

Ejemplos para demostrar los efectos inesperados de la adición de peróxidos rápidos durante la caída de presión en polimerización por suspensión de PVC.

Experimental

En un experimento de polimerización por suspensión estándar, un reactor de acero inoxidable de un litro Büchi con control de temperatura provisto con un tabique, un agitador de tres cuchillas, un transductor de presión, una línea de alimentación de VCM, y una línea de purga de nitrógeno fue cargado con 425 g de agua desmineralizada, Alcotes B72 (1000 ppm en VCM) en una solución al 5% p/p en agua desmineralizada, y fue presurizado a 15 barg (1.6 MPa), usando nitrógeno. Si no hubo fugas observadas, el reactor es evacuado y presurizado con nitrógeno hasta 5 barg (0.6 MPa) tres veces para virtualmente sacar todo el aire. Luego, el reactor fue evacuado y cargado con 250 g de VCM ex Akzo Nobel Salt & Basics, seguido por calentamiento del reactor a la temperatura de polimerización entre 30 a 60 min.

El peróxido convencional tal como el Trigonox® EHP (Tx EHP), usado para iniciar la polimerización es agregado por medio de un procedimiento de inicio en caliente. El procedimiento de inicio en caliente significa que el peróxido es agregado al reactor a la temperatura de polimerización en un periodo muy corto, es decir 1 a 5 min.

Durante el periodo de caída de presión de la polimerización un iniciador rápido con una vida media a la temperatura de polimerización de menos de 0.1 horas es agregado al reactor hasta que la presión en el reactor ha caído a 3.5 bar (0.35 MPa). Para agregar el iniciador rápido (adicional), una concentración relativamente baja (cerca de 1% de p/p) de emulsión es usada. En el ejemplo comparativo la adición del iniciador rápido (adicional) fue omitida.

Después de alcanzar dicha caída de presión de 3.5 bar (0.35 MPa) la dosificación de peróxido fue detenida y entonces el reactor fue enfriado a 20-25°C, evacuado, y liberado de virtualmente cualquier VCM restante. El polímero fue

obtenido después de filtración, lavado, y secado (a 60°C durante 1 hora usando un lecho fluidizado).

EJEMPLO 1

Los iniciadores usados (Tx EHP(75% p/p) disuelto en isododecano (25% p/p) y Tx 187 [0.3% p/p de emulsión acuosa]), la cantidad dosificada, el procedimiento de dosificación, y los resultados de polimerización se dan en la tabla 1.

Después de alcanzar la temperatura de polimerización la cantidad mencionada de Tx EHP (calculada sobre VCM) en isododecano es agregada en un periodo de 1 a 5 minutos.

Tabla 1: los resultados de la polimerización en suspensión de VCM con di(2-etilhexil) peroxidicarbonato (Tx EHP) a 57°C sin (ejemplo de Comparación) y con (ejemplo 1) agregando peróxido de diisobutanoilo (Tx 187) durante la caída de presión.

	Ejemplo 1	Ejemplo de comparación
Inicio en caliente y peróxido	800 ppm Tx EHP	800 ppm Tx EHP

Cantidad		
Agregar peroxido durante la caída De presión	80 ppm Tx 187 durante 30 minutos	Ninguna
Tiempo de presión constante	182 minutos	180 min
Velocidad de caída de presión	7 bar/h (0.7 MPa/h)	4 bar/h (0.4 MPa/h)
Tiempote polimerización hasta que la presión en el reactor haya caído a 3.5 barg (0.35 MPa)	210 minutos	230 minutos
Producción de PVC	91%	87%

De la tabla 1 se puede deducir que el proceso del ejemplo 1 claramente tiene una velocidad de caída de presión significativamente mayor comparado con el proceso convencional del ejemplo de comparación. Esta velocidad de caída mayor lleva a un tiempo de polimerización más corto. La velocidad de caída de presión mayor claramente logra un mejor uso de la capacidad de enfriamiento del reactor.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso en donde uno o mas iniciadores son usados para polimerizar una mezcla que contiene uno o más monómeros de los cuales uno es monómero de cloruro de vinilo, en donde:

- Un sistema de iniciación convencional es agregado a la mezcla de polimerización en una primera parte de la reacción de polimerización, y
- Uno o más iniciadores adicionales son agregados a la mezcla de polimerización a la temperatura de reacción cuando la presión en el reactor de polimerización esta cayendo debido al agotamiento del monómero de cloruro de vinilo, **caracterizado porque** dichos iniciadores adicionales tienen una vida media de menos de 1 hora.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el iniciador agregado después del inicio de la caída de presión y/o durante la caída de presión tiene una vida media

de entre 0.0001 horas a 1 hora a la temperatura de polimerización.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** el iniciador orgánico adicional agregado después y/o durante la caída de presión tiene una vida media de entre 0.0001 horas a 0.05 horas a la temperatura de polimerización.
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** por lo menos parte de los iniciadores son agregados intermitentemente y/o continuamente después del inicio de la caída de presión y/o durante la caída de presión.
5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde un tensoactivo es agregado para reducir la formación de espuma, **caracterizado porque** dicho tensoactivo también es agregado cuando la presión en el reactor de polimerización esta cayendo debido al agotamiento del monómero del cloruro de vinilo.