

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 04100700 00000002 Folios: 78
Fecha (AMD): 2004-11-16 10:59:38
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 444 REMUESTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Señores
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
E. S. D.

Ref.: Expediente No. 04-100.700
Solicitud de Patente PCT (Fase Nacional) para "CO-
DOSIFICACIÓN DE INICIADORES ORGÁNICOS Y
COLOIDES PROTECTORES DURANTE REACCIONES DE
POLIMERIZACION".
Titular: Akzo Nobel N.V.

Juanita Acosta Gómez, identificada como aparece al pie de mi firma, atentamente me
dirijo a ese Despacho adjuntando la siguiente documentación:

1. Copia auténtica y debidamente legalizada del documento en donde consta la cesión
del derecho de la patente del inventor al solicitante junto con la Traducción Oficial
correspondiente.
2. Igualmente, pese a no haber sido solicitadas por la Oficina de Patentes, y a
manera de información adjunto a la presente copia de los documentos de prioridad
de la Patente de la Unión Europea No. 02076430.4 de fecha Abril 12 de 2002.

Habiendo dado cumplimiento a los requerimientos legales atentamente solicito a ese
Despacho proceda con la publicación de la solicitud de patente en referencia.

Atentamente,

Juanita Acosta Gómez
c.c. 52.618.636 de Usaquén
t.p. 79.686 C.S.J. 

jag/correspo/azko.patentes. continuous doping.doc
f. P-286

NOTARIA 16 DEL CIRCULO DE
SANTAFE DE BOGOTA, D.C.
DILIGENCIA DE PRESENTACION PERSONAL
Y RECONOCIMIENTO
El Notario hace constar que el escrito que
antecede fué presentado personalmente por
Juanita Acosta Gómez
identificados con C.C. No. 52618636
TP 79686 expedidas en Usaquén
respectivamente y declara-
ron que su contenido es cierto y que son suyas
las firmas puestas en el. En constancia firman.
FIRMA DECLARANTE

SANTAFE DE BOGOTA, 09 NOV 2004



ASSIGNMENT

69

Between the undersigned, **WESTMIJZE, Hans** a Dutch citizen domiciled at Burg. Borecellaan 1, NL-7437 BB Bathmen, The Netherlands; **VANDUFFEL, Koen, Antoon, Kornelis** a Belgian citizen domiciled at Stevinhof 18, NL-7424 AH Deventer, The Netherlands; **MEULENBRUGGE, Lambertus** a Dutch citizen domiciled at De Gemeint 11, NL-6931 HZ Westervoort, The Netherlands; and **VAN SWIETEN, Andreas, Petrus** a Dutch citizen domiciled at Reinaldstraat 6, NL-6883 HM Velp, The Netherlands, henceforth the **Assignor**, **SCHALKWIJK, Pieter Cornelis** and **VAN DEURSEN, Petrus Hubertus**, acting in their capacity of Holders of Proxy of Akzo Nobel N.V., a company legally constituted and in existence in accordance to the laws of The Netherlands, and domiciled at Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem, The Netherlands, henceforth the **Assignee** and,

- A. Whereas the **Assignee** has applied for registration before the Colombian Patent Office, the National Phase of the following PCT patent application:

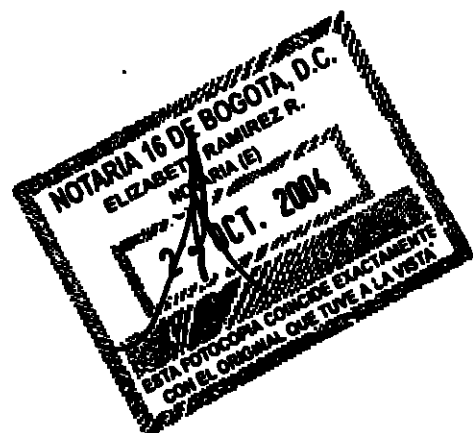
Title of the invention	File No.	Filing date
Co-metering of organic initiators and protective colloids during polymerization reactions		

- B. Whereas the **Assignors** are the inventors of the invention which is the object of the above-mentioned patent application.
- C. Whereas the **Assignee** is interested in obtaining the assignment of the above- mentioned patent invention, and the **Assignors** are interested in assigning it to the **Assignee**.

The following agreement has been entered:

First: The **Assignors** assign to the **Assignee** every and all rights belonging to the **Assignors** regarding the invention that is the object of the patent application mentioned in letter A. of this document.

Second: The **Assignee** accepts the aforementioned assignment.

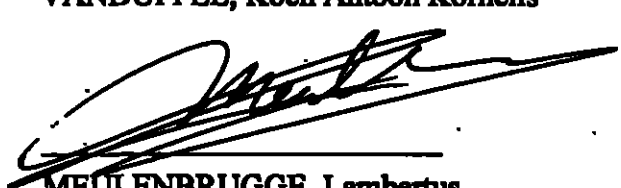


70
70
Third: This assignment shall inure to and be binding on the parties, and their subsidiaries, affiliates, successors, assignees, and licenses, if any.

Signed on the 3 day of Sept of 2.004, by


WESTMEIJER Hans


VANDUFFEL, Koen Antoon Kornelis


MEULENBRUGGE, Lambertus


VAN SWIETEN, Andreas Petrus

Akzo Nobel N.V.

(Assignee)


SCHALKWILK, Pieter Cornelis

(Holder of Proxy)


VAN DEURSEN, Petrus Hubertus

(Holder of Proxy)

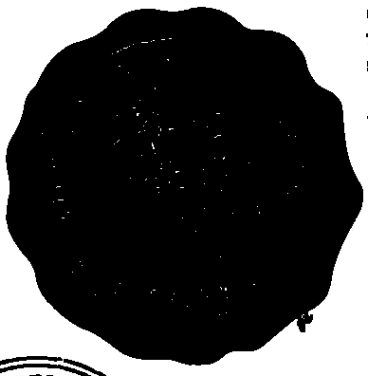
(This document must be duly legalized by Apostille)



71

71

The undersigned, *Mr. M. Schellingerhout*
civil-law notary, residing at Arnhem,
the Netherlands, certifies the above
signature to be the genuine signature of
*H. Westerbe, R.A.K. Vondel, L. Meulenbrugge,
A.P. van der Vlist, P.C. Schellinger, P.H. van der Vlist*
Thus signed at Arnhem, this *14th* day of
September 2004.



APOSTILLE

(Convention de la Haye de 5 octobre 1961)



1. *Arnhem*: The Netherlands

2. This public document

has been signed by : M. Schellingerhout

3. acting in the capacity of : Civil law notary

4. bears the seal/stamp of : Mr. M. Schellingerhout

Notaris te Arnhem

CERTIFIED

5. at Arnhem, 6. at the 14th of September 2004

7. by the registrar of the court
(ARRONDISSEMENTSRECHTBANK)

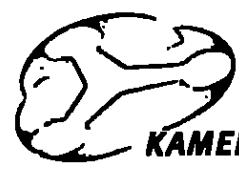
8. no. 04/793

9. Signature:

10. Signature: J.M.C. van den Born-Halverhout

J.M.C. van den Born-Halverhout





KAMER VAN KOOPHANDEL
CENTRAAL GELDERLAND

Dossiernummer: 09007809

Blad 00001 Beperkt uittreksel

Uittreksel uit het handelsregister van de Kamer van Koophandel en Fabrieken voor Centraal Gelderland

Rechtspersoon:

Rechtsvorm	:Naamloze vennootschap
Naam	:AKZO Nobel N.V.
Statutaire zetel	:Arnhem
Akte van oprichting	:08-05-1911
Akte laatste statuten-wijziging	:02-07-2001
Maatschappelijk kapitaal	:EUR 1.600.019.200,00
Geplaatst kapitaal	:EUR 572.313.720,00
Gestort kapitaal	:EUR 572.313.720,00
zijn verschillende soorten aandelen	:Raadpleeg het handelsregisterdossier

Onderneming:

Handelsna(a)m(en)	:AKZO Nobel N.V.
Adres	:Velperweg 76, 6824BM Arnhem
C rresp ndentieadres	:Postbus 9300, 6800SB Arnhem
Telefoonnummer	:026-3664433
Datum vestiging	:08-05-1911
Bedrijfsomschrijving	:De oprichting en exploitatie van industriële .. bedrijven, de handel in industriële produkten, het deelnemen in andere vennootschappen en alle werkzaamheden die met een en ander in verband .. staan.

Werkzame personen :0

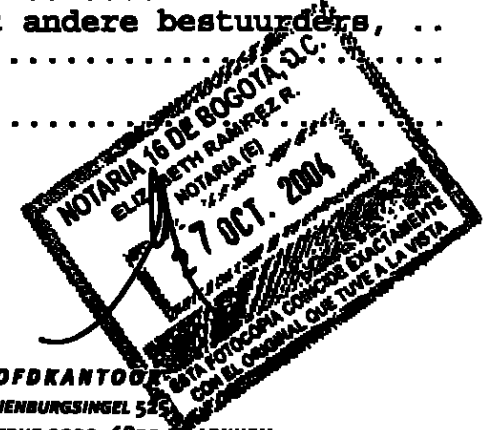
Dit uittreksel bevat een selectie van ingeschreven functionarissen

Bestuurder(s):

Naam	:van der Meer, Rudolf Marinus Jacob
Geboortedatum en -plaats	:27-01-1945, 's-Gravenhage
Adres	:Burgemeester v d Feltzln 13, 8162MA Epe
Infunctietreding	:01-05-1993
Titel	:Lid Raad van Bestuur
Bevoegdheid	:Gezamenlijk bevoegd (met andere bestuurders, .. zie statuten)
Aanvang (huidige) vertegenwoordigingsbevoegdheid	:01-05-1993

18-08-2004

Blad 00002 volgt.



HOOFDKANTOOR
KRONENBURGSINGEL 525
POSTBUS 9292, 6800 LE ARNHEM
T (026) 353 88 88



KAMER VAN KOOPHANDEL
CENTRAAL GELDERLAND

Dossiernummer: 09007809

Blad 00002 Beperkt uittreksel

Naam : Wilderbeek, Antonius Theodorus Maria
Geboortedatum en -plaats : 21-01-1950, Utrecht
Adres : Coggins Lane 11, 07052 West Orange New Jersey,
Ver. Staten van Amerika
Infunctietreding : 01-07-2002
Titel : Lid Raad van Bestuur
Bevoegdheid : Gezamenlijk bevoegd (met andere bestuurders, ..
zie statuten)

Aanvang (huidige) vertegenwoordigingsbevoegdheid : 01-07-2002

Naam : Wijers, Gerardus Johannes
Geboortedatum en -plaats : 11-01-1951, Oostburg
Adres : Wilhelminapark 7, 3581NB Utrecht
Infunctietreding : 01-10-2002
Titel : Voorzitter Raad van Bestuur
Bevoegdheid : Gezamenlijk bevoegd (met andere bestuurders, ..
zie statuten)

Aanvang (huidige) vertegenwoordigingsbevoegdheid : 01-10-2002

Naam : Frohn, Robert Jozef
Geboortedatum en -plaats : 12-03-1960, Nijmegen
Adres : Beekhuizenseweg 65, 6881AE Velp Gld
Infunctietreding : 01-05-2004
Titel : Lid Raad van Bestuur
Bevoegdheid : Gezamenlijk bevoegd (met andere bestuurders, ..
zie statuten)

Aanvang (huidige) vertegenwoordigingsbevoegdheid : 01-05-2004

Naam : Darner, Leif Erik
Geboortedatum en -plaats : 24-04-1952, Brämaregard, Zweden
Adres : Jan Luijkenstraat 34 II, 1071CP Amsterdam
Infunctietreding : 01-07-2004
Titel : Lid Raad van Bestuur
Bevoegdheid : Gezamenlijk bevoegd (met andere bestuurders, ..
zie statuten)

Aanvang (huidige) vertegenwoordigingsbevoegdheid : 01-07-2004

Gevolmachtigde(n) :

18-08-2004

Blad 00003 volgt.





KAMER VAN KOOPHANDEL
CENTRAAL GELDERLAND

D ssiernummer: 09007809

Blad 00003 Beperkt uittreksel

Naam :Schalkwijk, Pieter Cornelis
Geboortedatum en -plaats :03-08-1950, Utrecht
Adres :Zoutmanlaan 5, 6881GM Velp Gld
Functie en infunctietreding :Procuratiehouder, 01-07-1986
Titel :Octrooigevolmachtigde tevens Procuratiehouder b
Bevoegdheid :Beperkte volmacht
Aanvang (huidige) volmacht :01-07-1999

Naam :van Deursen, Petrus Hubertus
Geboortedatum en -plaats :01-11-1949, Balikpapan, Indonesië
Adres :Kraijesteijnlaan 19, 6891EA Rozendaal
Infunctietreding :01-07-1999
Titel :Octrooigevolmachtigde
Bevoegdheid :Beperkte volmacht
Aanvang (huidige) volmacht :01-07-1999

Alleen geldig indien door de kamer voorzien van een ondertekening.

Arnhem, 18-08-2004

Voor uittreksel

R. Fontein-Duyn

Mw. M.Th. H. Fontein-Duynhoven



HOOFDKANTOOR
KRONENBURGSINGEL 53
POSTBUS 9292, 6800 KZ ARNHEM
T (026) 353 88 88

The English translation of the "Description of Business conducted" is:

The establishment and exploitation of industrial companies, the trade in industrial products, the participation in other companies and all activities related thereto.





KAMER VAN KOOPHANDEL
CENTRAAL GELDERLAND

File number: 09007809

Page 00001 Limited extract

English translation of an extract from the commercial register of the
Chamber of Commerce and Industries for Centraal Gelderland

Legal person:

Legal form	: Naamloze Vennootschap (Public Limited Liability Company)
Name	: AKZO Nobel N.V.
Statutory seat	: Arnhem
Incorporation deed	: 08-05-1911
Deed of latest amendment of articles	: 02-07-2001
Authorized capital	: EUR 1.600.019.200,00
Issued capital	: EUR 572.313.720,00
Paid up capital	: EUR 572.313.720,00
There are different classes of shares	: Consult the commercial register file
Other information	: See Dutch extract

Undertaking:

Tradename(s)	: AKZO Nobel N.V.
Address	: Velperweg 76, 6824BM Arnhem
Mailing address	: Postbus 9300, 6800SB Arnhem
Telephone number	: 026-3664433
Date of establishment	: 08-05-1911
Description of business conducted	: See Dutch extract
Employees	: 0

This extract contains a selection of registered incumbents

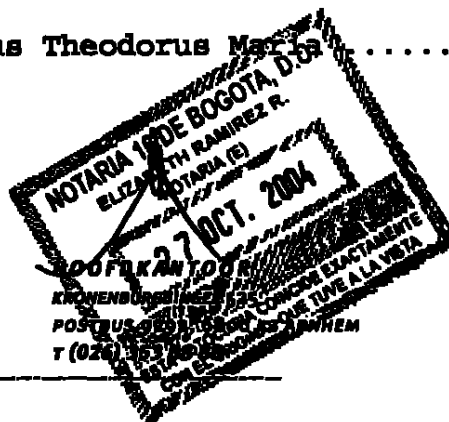
Director(s):

Name	: van der Meer, Rudolf Marinus Jacob
Date and place of birth	: 27-01-1945, 's-Gravenhage
Address	: Burgemeester v d Feltzln 13, 8162MA Epe
Date of entry into office	: 01-05-1993
Title	: Lid Raad van Bestuur
Powers	: Authorised jointly (with other directors, see articles)
Date of (present) representative authority	: 01-05-1993

Name	: Wilderbeek, Antonius Theodorus Marinus
------	--

18-08-2004

Page 00002 follows.





File number: 09007809 Page 00002 Limited extract

Date and place of birth	:21-01-1950, Utrecht
Address	:Coggins Lane 11, 07052 West Orange New Jersey, United States of America
Date f entry into office	:01-07-2002
Title	:Lid Raad van Bestuur
Powers	:Authorised jointly (with other directors, see articles)
Date of (present) representative authority	:01-07-2002
Name	:Wijers, Gerardus Johannes
Date and place of birth	:11-01-1951, Oostburg
Address	:Wilhelminapark 7, 3581NB Utrecht
Date of entry into office	:01-10-2002
Title	:Voorzitter Raad van Bestuur
Powers	:Authorised jointly (with other directors, see articles)
Date f (present) representative authority	:01-10-2002
Name	:Frohn, Robert Jozef
Date and place of birth	:12-03-1960, Nijmegen
Address	:Beekhuizenweg 65, 6881AB Velp Gld
Date of entry into office	:01-05-2004
Title	:Lid Raad van Bestuur
Powers	:Authorised jointly (with other directors, see articles)
Date f (present) representative authority	:01-05-2004
Name	:Darner, Leif Erik
Date and place of birth	:24-04-1952, Brämaregård, Sweden
Address	:Jan Luijkenstraat 34 II, 1071CP Amsterdam
Date of entry into office	:01-07-2004
Title	:Lid Raad van Bestuur
Powers	:Authorised jointly (with other directors, see articles)
Date f (present) representative authority	:01-07-2004

Auth rized signatory(signatories):

Name	:Schalkwijk, Pieter Cornelis
18-08-2004	Page 00003 follows.





KAMER VAN KOOPHANDEL
CENTRAAL GELDERLAND

File number: 09007809

Page 00003 Limited extract

Date and place of birth	:03-08-1950, Utrecht
Address	:Zoutmanlaan 5, 6881GM Velp Gld
Function and entry into office	:Holder of power of attorney for signature, ... 01-07-1986
Title	:Octrooigevolmachtigde tevens Procuratiehouder b
Powers	:Restricted power of attorney
Commencement (present) power of attorney	:01-07-1999
Name	:van Deursen, Petrus Hubertus
Date and place of birth	:01-11-1949, Balikpapan, Indonesia
Address	:Kraijesteijnlaan 19, 6891KA Rozendaal
Date of entry into office	:01-07-1999
Title	:Octrooigevolmachtigde
Powers	:Restricted power of attorney
Commencement (present) power of attorney	:01-07-1999

Issued by the chamber of commerce

Arnhem, 18-08-2004

For extract

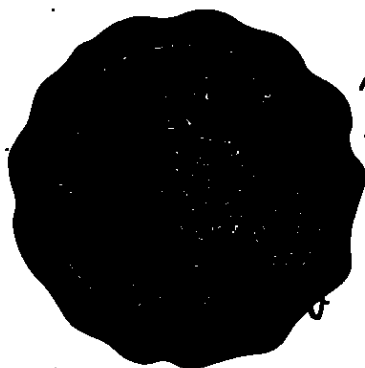
R Fontein-Duynhoven

Mw. M.Th. H. Fontein-Duynhoven



HOOFDKANTOOR
KRONENBURGSINGEL 525
POSTBUS 9292, 6800 KZ ARNHEM
T (026) 353 88 88

The undersigned, *Mr. M. Schellingerhout*
civil-law notary, residing at Arnhem,
the Netherlands, certifies the above
signature to be the genuine signature of
Mrs. M.Th.H. Fontein van Duijnhoven
Thus signed at Arnhem, this *14th* day of
September 2004.



[Handwritten signature]



1. Country: *the Netherlands*

This ~~public~~ document

has been signed by : M. Schellingerhout

APOSTILLE

(Convention de la Haye de 5 octobre 1961)



3. acting in the capacity of : Civil law notary

4. bears the seal/stamp of : Mr. M. Schellingerhout
Notaris te Arnhem

CERTIFIED

5. at Arnhem, 6. at the 14th of September 2004

7. by the registrar of the court
(ARRONDISSEMENTSRECHTBANK)

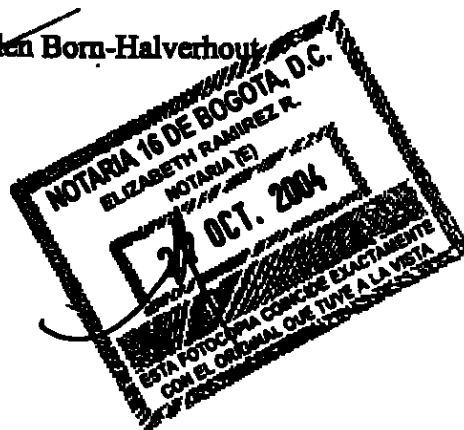
8. no. 04/793

Stamp



10. Signature: J.M.C. van den Born-Halverhout

[Handwritten signature: J.M.C. van den Born-Halverhout]



(2)



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

Bescheinigung

Certificate

Attestation

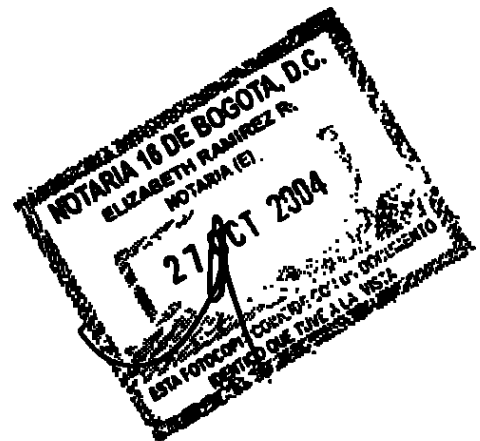
Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02076430.4



Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Anmeldung Nr:
Application no.: 02076430.4
Demanda no:

Anmeldetag:
Date of filing: 12.04.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Akzo Nobel N.V.
Velperweg 76
6824 BM Arnhem
PAYS-BAS

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Co-metering of organic initiators and protective colloids during polymerization reactions

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)

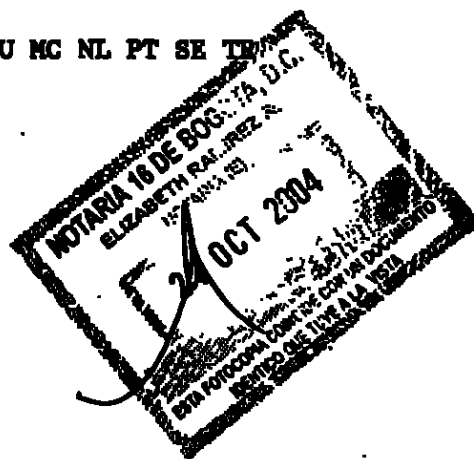
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C08F/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignés lors du dépôt:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR



ACD 2937 PD EP

CO-METERING OF ORGANIC INITIATORS AND PROTECTIVE COLLOIDS DURING POLYMERIZATION REACTIONS

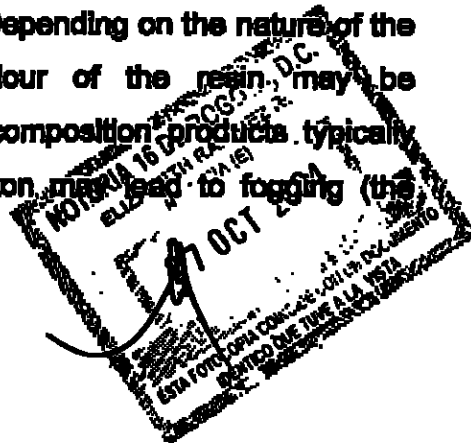
The present invention relates to a process to polymerize one or more monomers
5 wherein one or more organic initiators are metered to a polymerization mixture at
the reaction temperature.

Such a process is known from DE-OS-1 570 963, in which initiators were
metered to a polymerization reactor. The initiators employed are organic
10 peroxides such as peroxydicarbonates. The peroxydicarbonates generally have a
relatively long half-life ranging from 3.5 to 4.5 hours at a polymerization
temperature of 54°C.

Compared to the process of DE-OS-1 570 963, the polymerization rate is
improved when using the process described in WO 00/17245, where organic
15 peroxides are metered to a polymerization reactor at temperatures at which the
peroxides have a half-life of from 0.05 to 1.0 hour. By selecting the proper
peroxide and the proper metering conditions, the heat of polymerization can be
controlled at a constant level, resulting in high polymer yields, very efficient
peroxide usage, and low residual peroxide levels in the resin after polymerization.

20 Unpublished US. Patent application U.S. 60/342,434 discloses a process which
allows even shorter polymerization times than WO 00/17245. Here it is taught to
meter organic peroxides to a polymerization reactor at temperatures at which the
peroxide has a half-life of from 0.0001 to 0.05 hour. This process allows an even
better heat control during polymerization, an improved reactor space-time yield,
25 and even lower residual peroxide levels in the resin.

In these reactions, however, it was found that the efficiency of the initiator was
generally insufficient, resulting in relatively high dosing levels of the initiator and
high levels of undesired decomposition products. Depending on the nature of the
decomposition products, the smell and/or colour of the resin may be
30 unacceptable. Also, it is known that residual decomposition products typically
having a molecular weight of less than 250 Dalton, may lead to fogging (the



75

2

decomposition products evaporate from the resin and condense on another surface), which is undesired.

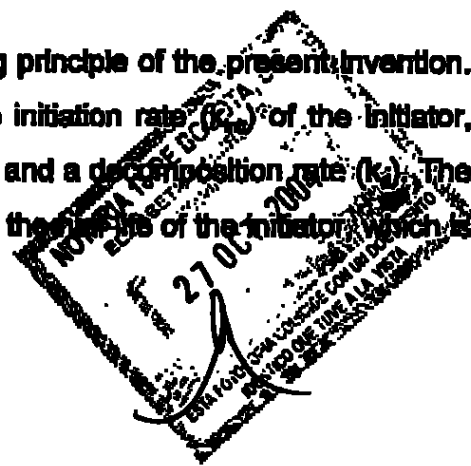
It is an object of the present invention to provide an improved process which
5 overcomes the disadvantages of the prior art processes.

The process of the present invention is a process wherein at least part of the total amount of one or more organic initiators is metered to a polymerization mixture at a reaction temperature and wherein at least part of the total amount of one or
10 more protective colloids is metered.

By metering both the initiator and the protective colloid, the efficiency of the initiator is improved, increasing the polymerization rate and shortening the polymerization times compared to the above-cited art. Moreover, the pressure drop rate was found to increase, which improves the obtainable reactor space-
15 time yield even further. Additionally, the porosity of the polymer can be enhanced and better controlled through selection of the appropriate protective colloid and the way in which the protective colloid and/or the peroxide are metered. A further advantage is that the level of fish eyes is reduced.

A process wherein the peroxide is all charged to the reaction mixture at the
20 beginning of the polymerization reaction and wherein a protective colloid is metered to the mixture is known from US 5,376,747. This process aims to produce a vinyl chloride-based polymer having an effectively reduced number of fish eyes without loss of thermal stability. It does not teach to meter the peroxide in order to achieve a higher polymerization rate, nor does it describe co-metering
25 of the protective colloid and the peroxide, which enhances the said rate even more.

A non-binding theory may explain the working principle of the present invention. The polymerization rate is dependent on the initiation rate (R_i) of the initiator, which is proportional to an efficiency factor (f) and a decomposition rate (k_d). The
30 decomposition rate is inversely proportional to the half-life of the initiator, which is



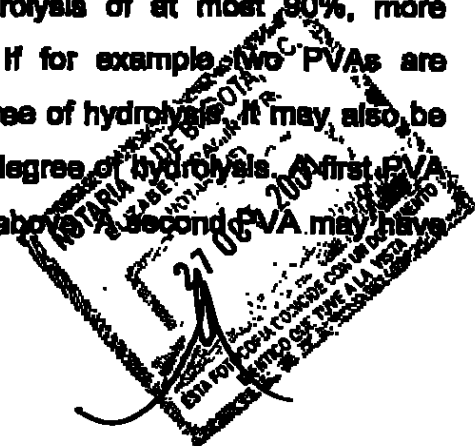
76

3

proportional to the temperature-dependent activation factor ($e^{-\frac{E_a}{RT}}$). It will be evident to a skilled artisan that by metering a fast initiator having a shorter half-life, the polymerization rate can be increased because of the higher decomposition rate k_d . It is believed that metering of the protective colloid influences the efficiency factor f , particularly for these fast initiators. Therefore, metering of both the initiator and the protective colloid has a synergetic effect on the polymerization rate and increases it to a greater extent compared to varying just the initiator or just the protective colloid.

The process according to the invention is pre-eminently suited for polymerizing monomer mixtures comprising vinyl chloride monomer (VCM). Preferably, the process according to the invention involves the polymerization of monomer mixtures comprising at least 50% by weight (% w/w) of VCM, based on the weight of all monomer. Comonomers that can be used are of the conventional type and include vinylidene chloride, vinyl acetate, ethylene, propylene, acrylonitrile, styrene, and (meth)acrylates. More preferably, at least 80% w/w of the monomer(s) being polymerized is made up of VCM, while in the most preferred process the monomer consists essentially of VCM. As is known in the art, the polymerization temperature of such processes to a large extent determines the molecular weight of the resulting resin.

One or more protective colloids can be used in the process of the invention. Examples of suitable protective colloids are protective colloids such as polyvinyl alcohols (PVAs), which may, for example, be (partially) saponified polyvinyl acetates with a degree of hydrolysis of at least 40%, more preferably 60%, and most preferably 82%, and a degree of hydrolysis of at most 90%, more preferably 85%, and most preferably 80%. If for example two PVAs are employed, both PVAs may have a similar degree of hydrolysis. It may also be envisaged that the two PVAs have a different degree of hydrolysis. A first PVA may have a degree of hydrolysis as described above, a second PVA may have

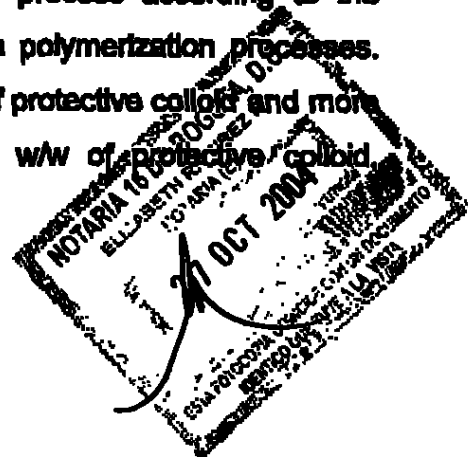


LTA

a degree of hydrolysis of at least 10%, more preferably 20%, and most preferably 30%, and a degree of hydrolysis of at most 80%, more preferably 70%, and most preferably 60%. If more than one PVA is used, the indicated degree of hydrolysis generally is the weight averaged degree of hydrolysis of the products used. Although said PVAs are the preferred protective colloids for processes according to the invention, it is also possible to use other conventional protective colloids, such as cellulose, water-soluble polymers, oil-soluble emulsifying agents or water-soluble emulsifying agents. Examples of such celluloses are methyl cellulose, ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, and hydroxypropyl methyl cellulose. Examples of water-soluble polymers are polyacrylic acid, gelatin, styrene maleic acid copolymers, and polyvinyl pyrrolidone. Oil-soluble emulsifying agents are, for example, sorbitan monolaurate, sorbitan trioleate, sorbitan monostearate, glycerin tristearate, and ethylene oxide-propylene oxide block copolymers. Examples of water-soluble emulsifying agents are polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene glycerin oleate, and sodium laurate. It is also envisaged to employ a combination of two or more of the above protective colloids.

The protective colloid can be in a pure form or be diluted in an appropriate solvent, which in the case of PVA preferably is water or a mixture of water and an alcohol. Aqueous solutions may contain at least 0.5% PVA by weight, more preferably 1% by weight, and most preferably 2% by weight, and at most 10 % PVA by weight, more preferably 5 % by weight, and most preferably 4 % by weight.

The amount of protective colloid to be used in a process according to the invention is within the range conventionally used in polymerization processes. Typically, this range has a lower limit of 0.01% w/w of protective colloid and more preferably 0.02% w/w, and an upper limit of 1% w/w of protective colloid.



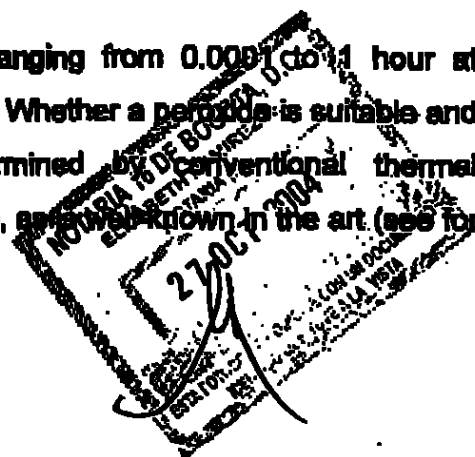
5

preferably 0.3% w/w, and most preferably 0.15% w/w, based on the weight of the monomer(s) to be polymerized, is used.

In the process according to the invention, one or more initiators can be used.

- 6 These initiators can be any kind of organic peroxide suitable for use in the polymerization process, such as peroxydicarbonates and acetyl-cyclohexyl-sulfonyl-peroxide. More preferred initiators are fast initiators such as organic peroxides having a half-life of from 0.0001 to 1 hour. Even more preferred are peroxides having a half-life ranging from 0.0001 to 0.5 hour.
- 10 Preferred examples of organic peroxides used in the process of the invention are 1,1,3,3-tetramethylbutylperoxy methoxy acetate, tert-butylperoxy methoxy acetate, tert-amylperoxy methoxy acetate, tert-butylperoxy ethoxy acetate, diisobutanoylperoxide (Trigonox® 187), hexanoyl pivaloyl peroxide, 2-ethylbutanoyl-isononanoyl peroxide, isobutanoyl-lauroyl peroxide, isobutanoyl-isononanoyl peroxide, bis(tert-butylperoxy) oxalate, cyclododecyl-tert-butylperoxy oxalate, 2,2-bis-2-ethylhexanoylperoxy-4-methylpentane, 2,2-bis-2-ethylbutanoylperoxy-4-methylpentane, 2,2-bis(2,2-dimethylpropanoylperoxy)-4-methyl pentane, 1-(2-ethylhexanoylperoxy)-1,3-dimethylbutyl-1-peroxyphthalate (Trigonox® 267) or 2,4,4-trimethylpentyl-2-peroxyneodecanoate (Trigonox® 423), tert-amyl peroxyneodecanoate (Trigonox® 123), tert-butyl peroxyneodecanoate (Trigonox® 23), benzene (m,p)di(2-isopropyl-2-peroxyneodecanoate), 2-methyl-4-hydroxypentane-2-peroxyneodecanoate, α -cumyl peroxyneodecanoate (Trigonox® 99), and peroxydicarbonates such as di-sec-butylperoxydicarbonate (Trigonox® SBP), di(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate (Perkadox® 16) and di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate (Trigonox® EHP).
- 25

- Other organic peroxides having half-lives ranging from 0.0001 to 1 hour at polymerization temperature can also be used. Whether a peroxide is suitable and has the required half-life can be determined by conventional thermal decomposition studies in monochlorobenzene, as is well known in the art (see for
- 30



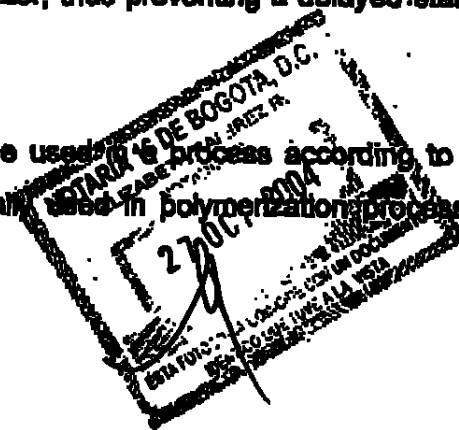
6

Instances the brochure "Initiators for high polymers" with code 10013921001 obtainable from Akzo Nobel).

In the process of the invention it is not very efficient to use the fast initiators during the polymerization stage where the contents of the reactor are heated to the desired polymerization temperature, the so-called cold-start process. If so desired, however, one or more of the fast and/or more conventional initiators can be used at this stage. If a conventional initiator is used, this initiator will preferably be introduced into the reaction mixture prior to or just after the heating step, when the conversion, or degree of polymerization, is less than 80%, preferably less than 50%, more preferably less than 30%, even more preferably less than 10%, and most preferably less than 2% of all monomer used in the process.

If the reaction mixture is formulated at or near the polymerization temperature, the so-called warm-start process, it is not required to add a certain amount of initiator at the start while the remainder is metered over time. However, also in this warm-start process it can be beneficial to add up to 60% w/w, more preferably up to 40% w/w, even more preferably up to 25% w/w, even more preferably up to 10% w/w, even more preferably up to 4% w/w, even more preferably up to 2% w/w, and most preferably up to 1% w/w, of all initiator immediately after formation of the reaction mixture, with the remainder being metered over time. This procedure is particularly preferred if a certain amount of polymerization inhibitor (a radical trapping species) is present in the reaction mixture. If such a radical scavenger is present, for instance because it is introduced with the monomer where it is typically used as a stabilizer, the initially metered initiator will react with said stabilizer, thus preventing a delayed start of the polymerization reaction.

The amount of initiator (or initiators) to be used in the process according to the invention is within the range conventionally used in polymerization processes.



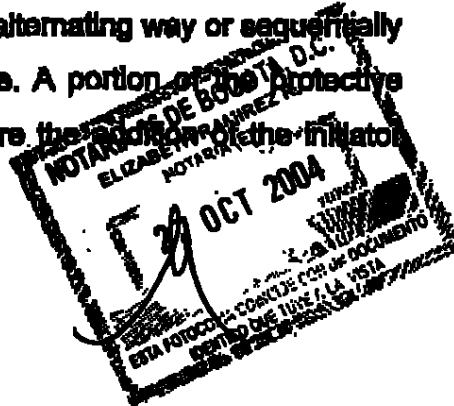
7

Typically, this range has a lower limit of 0.01% w/w of Initiator and more preferably of 0.02% w/w, and an upper limit of 1% w/w of Initiator, preferably of 0.3% w/w, most preferably, 0.2% w/w, based on the weight of the monomer(s) to be polymerized, is used.

8

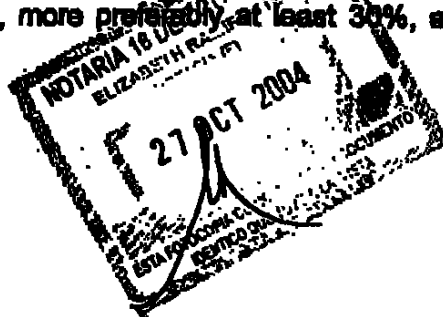
The initiator is metered to the reactor in the pure form or, preferably, in the form of a dilute solution or dispersion (such as a suspension or emulsion). One or more suitable solvents can be used to dilute the initiator. Preferably, such solvents are easily removed during the steps where the polymer is worked up after the polymerization process, such as alcohols, or they are of such a nature that it is acceptable to leave them as a residue in the final polymer, as in the case of solvents that are desired plasticizers for the final resin. Furthermore, it can be advantageous, but is not necessarily required, that such solvents do not adversely affect the thermal stability of the initiator dissolved therein, as can be verified by analyzing the half-life temperature of the initiator in said solvent. An example of such a solvent is laododecane. If an initiator dispersion is metered, then the dispersion can be of either the initiator itself or of a solution of the initiator, preferably in said suitable solvents. Preferably, the dispersion is an aqueous dispersion. Preferably, the initiator is metered in a concentration of at least 0.1% w/w, more preferably 0.5% w/w, and most preferably 2% w/w, and at most 75% w/w, more preferably at most 60% w/w, even more preferably at most 50% w/w, even more preferably 25% w/w, and most preferably 15% w/w. The more dilute initiator solutions or dispersions ensure rapid mixing of the initiator and the polymerization mixture, which leads to a more efficient use of the initiator, which is important for the fast initiators that are used.

During the polymerization reaction the fast initiator and the protective colloid can be added simultaneously or separately either in an alternating way or sequentially in random order at the polymerization temperature. A portion of the protective colloid may be added to the reaction mixture before the addition of the initiator.



Portions of the initiator and of the protective colloid can be added separately either in an alternating way or sequentially in random order to the reactor at least 2, preferably at least 4, more preferably at least 10, and most preferably at least 20 moments. The amount of initiator may be the same or may vary with each portion or with a number of initiator portions. It may be varied such that each subsequent (number of) initiator portion(s) contains more (or less) initiator, as desired. The amount of protective colloid within each colloid portion may be the same or varied individually or group-wise in a manner analogous to the initiator portions.

Metering of the fast initiators and the protective colloid can also proceed simultaneously, and this can be done intermittently or continuously over a period of time during which at least 20%, preferably at least 40%, more preferably at least 60% of all monomer used in the process is polymerized. If an intermittent operation is selected, there are at least 2, preferably at least 4, more preferably at least 10, and most preferably at least 20 moments at the polymerization temperature at which the initiator and the protective colloid are metered. If so desired, the intermittent and the continuous operation can be combined, such that the initiator and/or the protective colloid are metered intermittently for certain (longer or shorter) periods of time. Most preferably, the initiator and the protective colloid are metered continuously and/or intermittently after at least 1%, preferably at least 5%, more preferably at least 10%, even more preferably at least 20%, most preferably at least 30% of the monomer(s) has already been polymerized, with at least 10%, preferably at least 20%, more preferably at least 30%, and



98

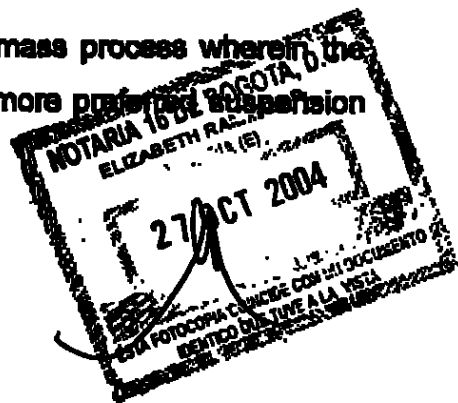
90

most preferably at least 50% of all monomer used in the process being polymerized during the metering period.

The amounts of initiator and protective colloid may be the same or may vary (also with respect to one another) with each portion or with a number of intermittently metered portions. They may be varied such that each subsequent initiator portion contains more (or less) initiator, as desired. When the initiator and the protective colloid are continuously metered, their amounts may be constant or they may gradually increase (or decrease) during the metering operation; also in this case, the amounts of initiator and protective colloid can vary with respect to one another, in which process one of the two components can be kept at a constant amount.

Preferably, the metering of peroxide and PVA can be effected at any suitable entry point to the reactor. Such an entry point may be positioned below or above the surface of the reaction mixture, as desired. The initiator and the protective colloid can be added separately to the reactor via two individual entry points, or they can be pre-mixed and enter the reactor through one entry port. If water is added in the course of the polymerization process, for example to compensate for the shrinkage of the reactor content due to the polymerization reaction, it can be advantageous to use the line through which this water is metered to also meter the initiator and/or the protective colloid. It can also be envisaged that the reactor comprises a plurality of entry points located in different positions on the periphery of the said reactor, so as to ensure better, faster, and more homogeneous mixing of the initiator and/or the protective colloid in the reaction mixture. If the reactor further comprises a reflux condenser, it is contemplated to add the protective colloid to the reaction mixture via the reflux condenser through one or more entry points.

The polymerization process can be conducted as a mass process wherein the reaction mixture is predominantly monomer, or as a more preferred emulsion

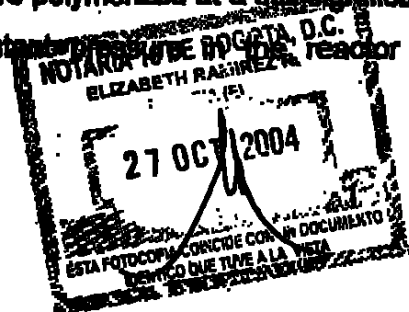


27

process wherein the reaction mixture typically is a suspension of monomer in water, or as an emulsion or micro-emulsion process wherein the monomer typically is emulsified in water. In these processes the usual additives will have to be used. For example, if the monomer is present in the form of a suspension in water, the usual additives like surfactant(s), anti-fouling agent(s), pH-buffer(s), etc. may be present. Depending on the type of polymer desired, each of the above-mentioned processes may be preferred. The process according to the invention is especially suited for use in suspension processes.

The said mass and preferred suspension processes can be conducted batch-wise or in a continuous reactor. In a batch-wise process, polymerization of the monomer proceeds and ends in one reactor, after which the resulting polymer is removed from the reactor and isolated. The polymerization process can also be conducted in a continuous reactor, with the amount of monomer which enters the reactor remaining in the reactor for a certain period of time, i.e. the residence time, before leaving the reactor. The residence time is chosen long enough for at least 1%, preferably at least 5%, and most preferably at least 10%, and at most 99%, preferably at most 98%, more preferably at most 90%, and most preferably at most 85% of the amount of monomer entering the reactor to be polymerized before leaving the reactor. The resulting polymer is at least partially removed from the reactor or from the fluid flowing out, and subsequently isolated. Upon removal of the polymer, a new portion of monomer is added to the reactor, to at least partially compensate for the polymerized amount of monomer removed. In this way, the space-time yield is further improved compared to batch-wise processes.

The process according to the invention makes it possible to perform the polymerization reaction within 4 hours, preferably within 3 hours, more preferably within 2 hours, and most preferably within 1 hour. The polymerization time can be defined as the period within which monomers are polymerized at a still significant polymerization rate. In cases where a constant pressure reactor is

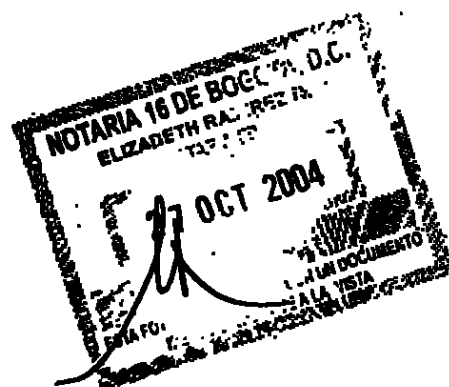


11

observed followed by a pressure drop, the polymerization time at least encompasses this constant pressure time. In a continuous process, the pressure does not drop or drops only slightly, so that in effect the reactor always has a constant pressure. In such an event, the percentage (w/w) of polymer formed relative to the totally added monomer per hour, or the percentage (w/w) of monomer converted per hour relative to the totally added monomer per hour gives a good indication of the polymerization rate. The said polymerization time is dependent on the amount and the type of initiator used, the amount and the type of protective colloid, the way in which the protective colloid and the initiator are metered, the reaction temperature, etc. By choosing the right parameters, the said time can be minimized, thus further improving the reactor space-time yield.

After the polymerization, the resulting (co)polymer (or resin) will be worked up as is usual in the art. Polymers obtained by a suspension polymerization according to the invention, for example, will be submitted to the usual drying and screening steps. The resulting resin preferably is characterized in that it contains less than 50 ppm of residual initiator, more preferably less than 40 ppm, and most preferably less than 25 ppm of initiator, immediately after drying for 1 hour at 60°C and screening. The resin was found to exhibit excellent heat stability as measured with a Metrastat® PSD260 testing oven in accordance with ISO 182-2 (1990E). The improved heat stability proved that the resin hardly discoloured when submitted to melt-processing steps, e.g., to form shaped articles.

Examples to demonstrate the unexpected effect of PVA co-metering in the continuous metering of peroxides during PVC suspension polymerization are presented below. The examples have not been optimized.



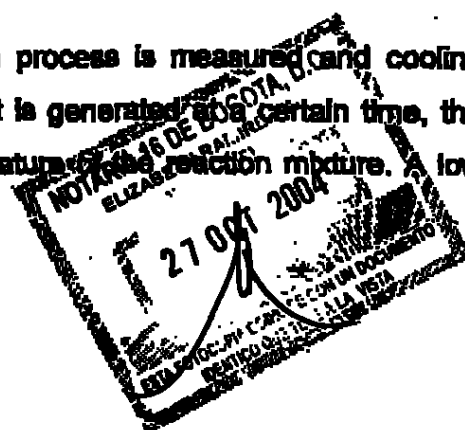
Experimental

5

In a standard suspension polymerization experiment, a temperature controlled 1-litre stainless steel Büchi reactor equipped with one baffle, a three-bladed stirrer, a pressure transducer, a vinyl chloride (VCM) feed line, and a nitrogen purge line was charged with: 425 g demineralized water, Alcotex® B72 (polyvinyl-acetate/alcohol) in a 5% solution in demineralized water, the amounts and metering procedures (warm-start and continuous peroxide metering) as mentioned in Tables 1 and 2, and pressurized to 15 barg, using nitrogen. If no leaks are observed, the reactor is evacuated and pressurized with nitrogen up to 5 barg three times to flush out virtually all air. Next, the reactor was evacuated and charged with 250 g VCM ex-Akzo Nobel Salt & Basics, followed by heating of the reactor to polymerization temperature in 30-60 min. The initiator and protective colloid amounts and the metering procedure are also mentioned in Tables 1 and 2. After a pressure drop of 2-3 bar in the reactor or 4.5 hours of reaction time, whichever came first, the polymerization was continued for another half hour without metering initiator and/or protective colloid, and then the reactor was cooled to 20-25°C, evacuated, and freed of virtually all remaining VCM. The polymer was obtained after filtration, washing, and drying (at 60°C for 1 hour using a fluidized bed). The time until the pressure drops in the reactor is the constant pressure time (CPT). Using the above experimental set-up, differences of 5 minutes in CPT are considered to be significant.

10
15
20
25

The heat formed during the polymerization process is measured and cooling adapted to the heat formed. The more heat is generated over a certain time, the more difficult it will be to control the temperature of the reaction mixture. A low



26

heat peak together with high polymer yields is preferred, since then an optimum in the space-time yield of the reactor can be attained.

Examples

- 5 Two Initiators were used viz. Trigonox® 187 and Trigonox® 287. The metering procedure and the polymerization results of each individual initiator are represented in Tables 1 and 2.

After reaching the polymerization temperature, the tabulated parts of Trigonox® 187 (or Trigonox® 287) per million parts of VCM (metered as a 0.8% w/w
10 methanol solution) was metered over the period of time mentioned. After the first metering, the metering speed was reduced to a lower level (see tabulated quantity and time). In the case of PVA co-metering, the solution of Trigonox® 187 (or Trigonox® 287) and the PVA solution in water were mixed and stirred continuously.

16

Table 1: Results of VCM suspension polymerization with Trigonox® 187 at 57°C according to the procedure for continuous metering.

	Example 1	Comparison example
	Continuous metering of peroxide and PVA solution	Continuous metering of peroxide
PVA quantity used	200 ppm added before heating and subsequently 800 ppm metered in 220 min together with the peroxide	1,000 ppm added in 2 minutes at polymerization time
Peroxide quantity used	1,000 ppm on VCM	1,000 ppm on VCM
Peroxide metering procedure	330 ppm peroxide added over 12 min and subsequently 670 ppm over 220 min	330 ppm peroxide added over 12 min and subsequently 670 ppm over 245 min
Constant pressure time	195 min	215 min
Pressure drop rate	4.5 bar/hr	4 bar/hr
Polymerization time	4.5 hrs	4.8 hrs
PVC yield	86%	87%

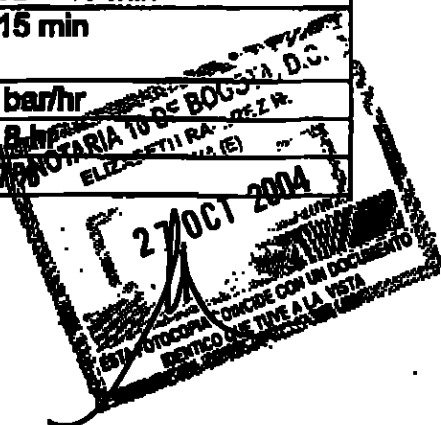
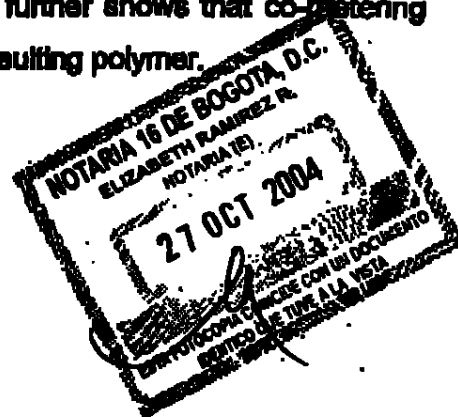


Table 2: Results of VCM suspension polymerization with Trigonox® 267 at 57°C according to the continuous peroxide metering procedure.

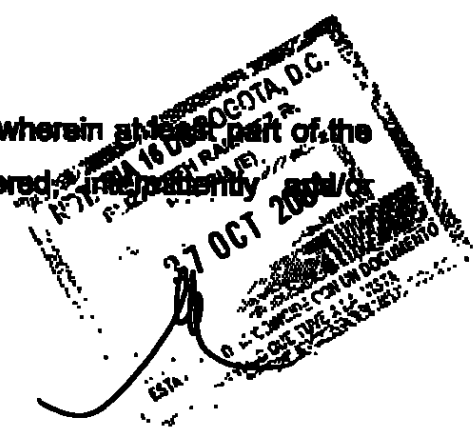
	Example 2	Comparison example
	Continuous metering of peroxide and PVA solution	Continuous metering of peroxide
PVA quantity used	200 ppm added before heating and subsequently 800 ppm metered in 120 min together with the peroxide	1,000 ppm added in 2 minutes at polymerization time
Peroxide quantity used	1,600 ppm on VCM	1,600 ppm on VCM
Peroxide metering procedure	480 ppm peroxide added over 15 min and subsequently 1,120 ppm over 120 min	480 ppm peroxide added over 15 min and subsequently 1,120 ppm over 120 min
Constant pressure time	115 min	120 min
Pressure drop rate	3 bar/hr	2 bar/hr
Polymerization time	3.2 hrs	3.5 hr
PVC yield	87%	83%
PVC porosity (DOP absorption)	21.9%	15.2%

Examples 1 and 2 show that co-metering the peroxide and the PVA results in a significantly shorter CPT, indicating a faster polymerization rate, resulting in a shorter polymerization time and a faster pressure drop. In effect, less peroxide can be used to obtain similar reactor space-time yields (PVC yield) when the peroxide and the PVA are co-metered. Table 2 further shows that co-metering leads to a significantly improved porosity of the resulting polymer.



Claims

1. Process to polymerize one or more monomers wherein at least part of the total amount of one or more organic initiators is metered to a polymerization mixture at a reaction temperature and wherein also at least part of the total amount of one or more protective colloids is metered.
2. A process according to claim 1 wherein the protective colloid is a polyvinyl alcohol, preferably a saponified polyvinyl acetate with a degree of hydrolysis of between 40 and 90%.
3. A process according to either of claims 1 and 2 wherein the organic initiator has a half-life of from 0.0001 hour to 1 hour, preferably from 0.0001 hour to 0.5 hour, at the polymerization temperature.
4. A process according to any one of the preceding claims wherein the initiator and the protective colloid are at least partially metered simultaneously.
5. A process according to any one of the preceding claims wherein the metering of the initiator and the protective colloid is controlled such that the maximum cooling capacity of the reactor is used.
6. A process according to any one of claims 1-5 wherein at least part of the initiator and at least part of the protective colloid are metered, intermittently and/or continuously, over a period wherein at least 20% of all monomer used in the polymerization is polymerized.
7. A process according to any one of claims 1-5 wherein at least part of the initiator and the protective colloid is metered ~~intermittently~~ ^{simultaneously}.



a

16

continuously, after at least 1%, preferably at least 5%, more preferably at least 10%, even more preferably at least 20%, most preferably at least 30% of the monomer(s) has already been polymerized and wherein during the metering period at least 10%, preferably at least 20%, more preferably at least 30%, and most preferably at least 50% of all monomer used in the process is polymerized.

5

8. A process according to any one of the preceding claims wherein the polymerization time of a batch process or the residence time of a continuous process is shorter than 4 hours.

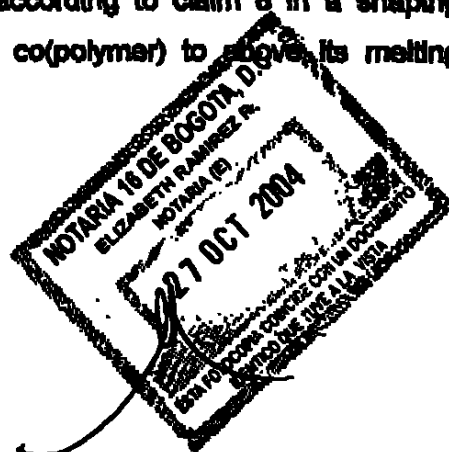
10

9. Vinyl chloride based (co)polymer obtainable by any one of the processes of claims 1-7, having less than 50 parts by weight of residual initiator, based on one million parts by weight of the (co)polymer, when measured immediately after polymerization and drying of the (co)polymer for 1 hour at 60°C.

15

10. Use of a vinyl chloride (co)polymer according to claim 8 in a shaping process involving the heating of the co(polymer) to above its melting temperature.

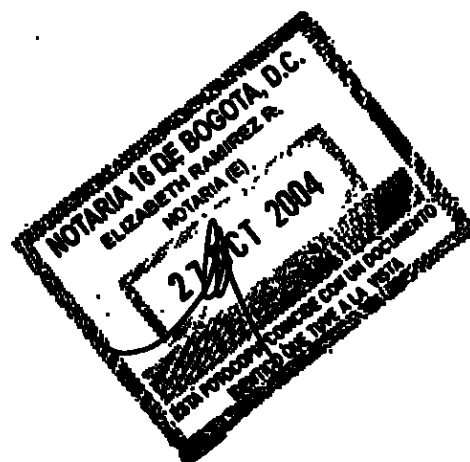
20



17

Abstract

The invention pertains to a process wherein initiators and protective colloids are both metered to a polymerization mixture. This manner of metering allows for improved control of the polymerization rate and an improved reactor space-time yield, and the process will render a polymer with a relatively high porosity.



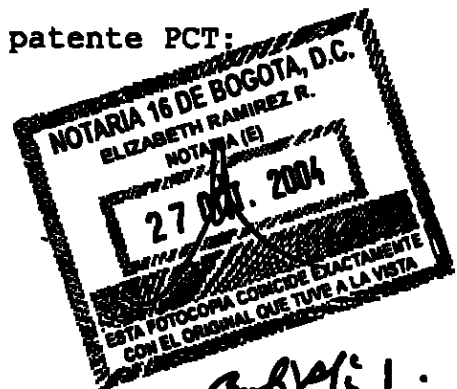
La presente es una traducción Oficial del idioma Inglés al Español de un documento de
traspaso con Apostilla realizada en Bogotá el día 20 de Octubre de 2004

Colombia

TRASPASO

Entre los abajo firmantes, **WESTMIJZE, Hans** un ciudadano
Holandés domiciliado en Buró. Boreellan 1, NL-7437 BB
Bathmen, Holanda; **VANDUFFEL, Koen, Antoon, Kornelis** un
ciudadano Belga domiciliado en Stevinhof 18, NL-7424 AH
Deventer, Holanda; **MEULENBRUGGE, Lambertus** un ciudadano
Holandés domiciliado en De Gemeint 11, NL-6931 HZ
Westervoot, Holanda; y **VAN SWIETEN, Andreas, Petrus** un
ciudadano Holandés domiciliado Reinaldstraat 6, NL-6883
HM Velp, Holanda, en adelante el **Cedente**, y **SCHALWIJK,**
Pieter, Cornelis y **VAN DEURSEN, Petrus, Hubertus,**
actuando en su calidad de Apoderado de Akzo Nobel N.V.,
una compañía legalmente constituida y en existencia de
acuerdo con las leyes de Holanda, y domiciliada en
Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem, Holanda, en adelante el
Cesionario y,

A. Considerando que el **Cesionario** ha aplicado para
registro ante la Oficina de Patentes Colombiana, la Fase
Nacional de la siguiente solicitud de patente PCT:



BEATRIZ EUGENIA ALAZCON OTTIERREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/93 MINISTERIO

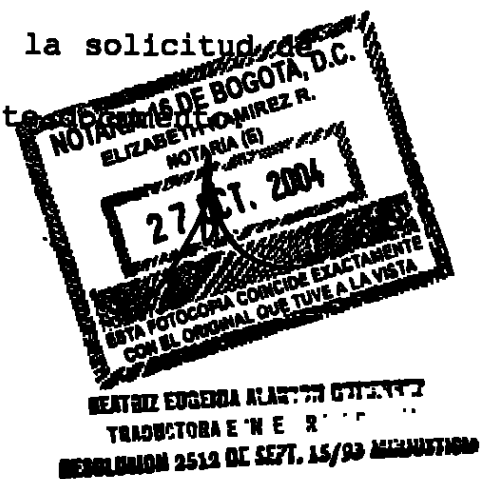
Título de la Invención	No. de Registro	Fecha de Presentación
CO-MEDICIÓN DE ORGANIZADORES ORGÁNICOS Y COLOIDES PROTECTORES DURANTE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN		

B. Considerando que los **Cedentes** son los inventores de la invención que es objeto de la solicitud de patente mencionada anteriormente.

C. Considerando que el **Cesionario** está interesado en obtener el traspaso de la patente de invención mencionada anteriormente, y los **Cedentes** están interesados en traspasarla al **Cesionario**.

Se ha establecido el siguiente acuerdo:

Primero: Los **Cedentes** traspasan al **Cesionario** cada uno y todos los derechos pertenecientes a los **Cedentes** con respecto a la invención que es objeto de la solicitud de patente mencionada en el literal A. de este



33

Segundo: El **Cesionario** acepta el traspaso mencionado anteriormente.

Tercero: Este traspaso entrará en vigor y unirá las partes, y sus subsidiarias, afiliados sucesores, cesionarios, y personas autorizadas, si existen.

Firmada el día 3 de Septiembre de 2.004, por

(aparece firma ilegible)

WESTMIJZE, Hans

(aparece firma ilegible)

VANDUFFEL, Koen Antoon Cornelis

(aparece firma ilegible)

MEULENBRUGGE, Lambertus

(aparece firma ilegible)

VAN SWIETEN, Andress Petrus

Akzo Nobel N.V.

(Cesionario)

(aparece firma ilegible)

SCHALWIJK, Pieter Cornelis

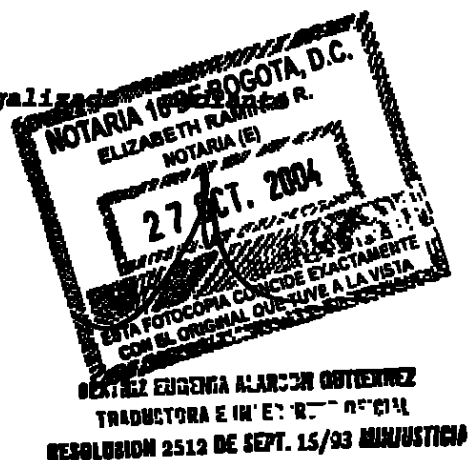
(Apoderado)

(aparece firma ilegible)

VAN DEURSEN, Petrus Hubertus

(Apoderado)

**(Este documento debe estar debidamente legalizado
apostilla)**



47

Aparece sello de notario que dice:

El abajo firmante, *Sr. M. Schellinggerhout*

Notario de Derecho Civil, residente en Arnhem, Holanda,
certifica que las anteriores firmas son las firmas
auténticas de A.P. VAN SWIETEN, H. WESTHINZE, L. MEULENBRUGGE, K.A.K.
VANDUFFEL, P.C. SCHALWIJK, P.H. VAN DEURSEN Firmado así en Arnhem,
el 14 de *Septiembre de 2004*.

Aparece Sello/estampilla rojo en relieve de:

Sr M. Schellinggerhout Notario de Arnhem

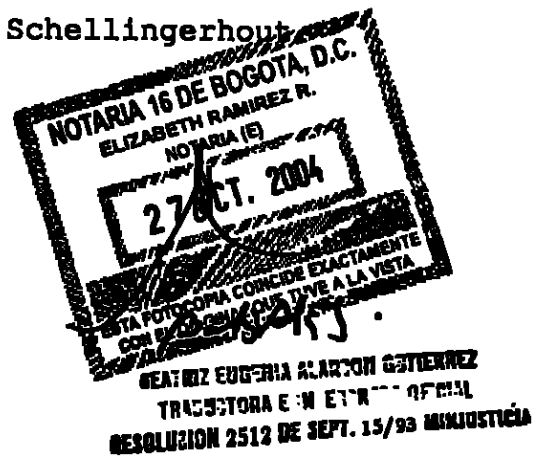
Aparecen dos sellos en Holandés: (Secretario - Corte del
Distrito de Arnhem)

APOSTILLA

(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

1. País: Holanda
2. Este documento público ha sido firmado por:
 Sr. M. Schellingerhout
3. actuando en su calidad de: Notario de Derecho Civil
4. lleva el sello/estampilla de: Sr. M. Schellingerhout

Notario de Arnhem



75

Certificado

5. En Arnhem,

6. el día 14 de Septiembre de 2004

7. por el secretario de la corte

(Secretario de la Corte de Distrito)

8. No. 04/793

9. Sello: aparece sello en Holandés (Secretario - Corte del Distrito de Arnhem)

10. Firma: J.M.C. van den Born-Halverhout
(aparece firma ilegible)



B. S. A. S.
CENTRO ESCRITOR ALABON GARCIA
TRADUCTORA E IN ESCRITOR
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/93 INEXJUSCIN

NOTARIA 16 DE BOGOTÁ D.C.
ELIZABETH RAMIREZ R.
NOTARIA 16
OCT 25 1974
ESTO FUE OTORGADO EN PRESENCIA DE LOS SEÑORES
CONTESTADOS EN LOS TÍTULOS 16 Y 17

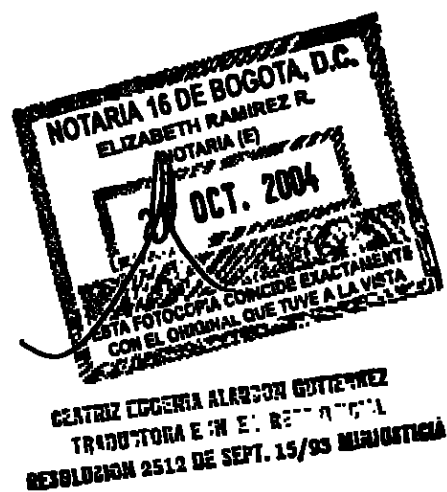
MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
276254
Beitza Alcedo
CUT & LINEA APARECE EN EL
DOCUMENTO DE SIEMPRE
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
OCT 25 A 11:42
MCS
SECRETARÍA DE
RELACIONES EXTERIORES

A continuación aparecen tres (3) hojas que se encuentran en idioma Holandés.

La traducción al inglés de "Descripción de Negocios Conducidos" es:

El establecimiento y la explotación de compañías industriales, el comercio de productos industriales, la participación en otras compañías y todas las actividades relacionadas con esto.



Aparece logotipo en Holandés

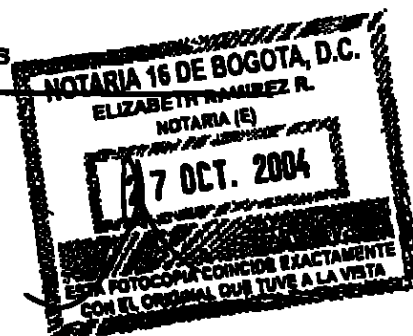
Número de registro: 09007809

Página 00001 Extracto limitado

Traducción al Inglés de un extracto del registro
comercial de la Cámara de Comercio e Industria para el
Central Gelderland

Persona Jurídica

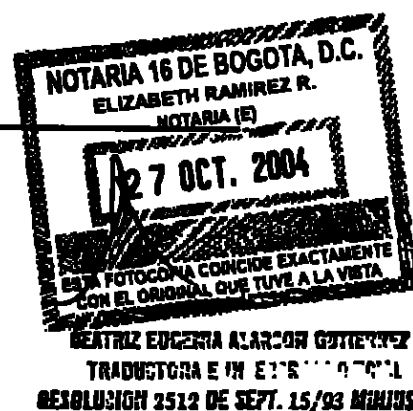
Forma Legal	:Naamloze Vennootschap (Compañía Pública de Responsabilidad Limitada)
Nombre	:AKZO Nobel N. V.
Sede Estatutaria	:Arnhem
Escritura de Constitución	:08-05-1911
Escritura de última corrección de artículos	:02-07-2001
Capital Autorizado	:1.600.019.200,00 €
Capital Emitido	:572.313.720,00 €
Capital Pagado	:572.313.720,00 €
Hay diferentes clases de acciones	:Consulte el archivo de registro oficial
Otra información	:Ver Extracto Holandés



BEATRIZ EDGEMIA ALARCON GUTIERREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/93 MINJUSTICIA

Empresa:

Nombre Comercial(es) :AKZO Nobel N.V.
Dirección :Velperweg 76, 6824BM Arnhem
Dirección :Postbus 9300, 6800SB Arnhem
Correspondencia
Fecha de trabajo :026-3664433
Fecha de :08-05-1911
Constitución
Descripción de los :Ver extracto Holandés
negocios conducidos
Empleados :0
Este extracto contiene una selección de titulares
Director(es):
Nombre :van der Meer, Rudolf Marinus
Jacob
Fecha y lugar de :27-01-1945, de Gravenhage
Nacimiento
Dirección :Burgemeester v d Feltzln 13,
8162MA Epe
Fecha de Ingreso a :01-05-1993
la Oficina
Título :Miembro del consejo de la Junta
Directiva
Poderes :Autorizado en Común (con otros
directores, ver artículos)
Fecha de (actual) :01-05-1993
autoridad
representativa
Nombre Wilderbeek, Antonius Theodorus
Maria
18-08-2004 Sigue página 00002



Número de registro: Página 00002 Extracto limitado
09007809

Fecha y lugar de :21-01-1950, Utrecht
nacimiento

Dirección :Coggins Lane 11, 07052 West
Orange New Jersey, Estados Unidos
de América

Fecha de ingreso a :01-07-2002
la oficina

Título :Membro del consejo de la Junta.
Directiva

Poderes :Autorizado en Común (con otros
directores, ver artículos)

Fecha de (actual) :01-07-2002
autoridad
representativa

Nombre :Wijers, Gerardus Johannes

Fecha y lugar de :11-01-1951, Oostburg
nacimiento

Dirección :Wilhelminapark 7, 3581NB Utrecht

Fecha de ingreso a :01-10-2002
la oficina

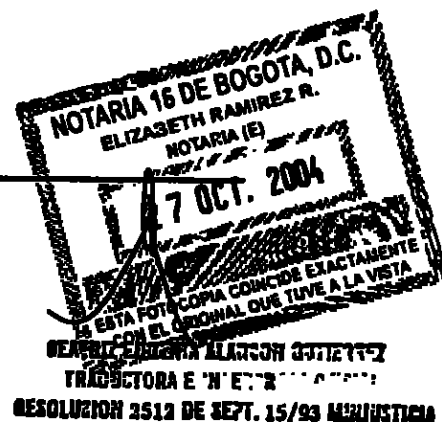
Título :Presidente del consejo de la
Junta Directiva

Poderes :Autorizado en Común (con otros
directores, ver artículos)

Fecha de (actual) :01-10-2002
autoridad
representativa

Nombre :Frohn, Robert Jozef

Fecha y lugar de :12-03-1960, Nijmegen



40

nacimiento

Dirección :Beekhuizenseweg 65, 6881 AE Velp
Gld

Fecha de ingreso a la oficina 01-05-2004

Título :Miembro del consejo de la Junta
Directiva

Poderes :Autorizado en Común (con otros
directores, ver artículos)

Fecha de (actual) :01-05-2004

autoridad

representativa

Nombre :Darner, Leif Erik

Fecha y lugar de nacimiento :24-04-1952, Brämaregard, Suecia

Dirección :Jan Luijkenstraat 34 II, 1071CP
Amsterdam

Fecha de ingreso a :01-07-2004

la oficina y función

Título :Miembro del consejo de la Junta
Directiva

Poderes :Autorizado en Común (con otros
directores, ver artículos)

Fecha de (actual) :01-07-2004

autoridad

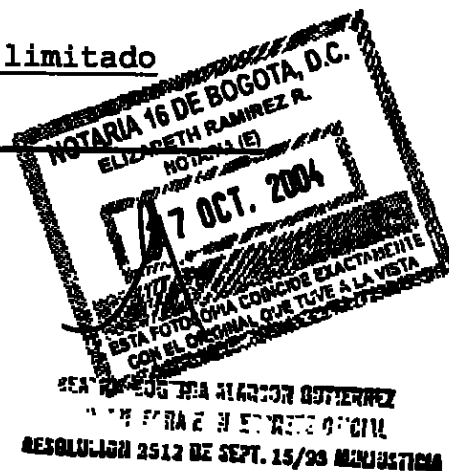
representativa

Firma Autorizada(s):

Nombre :Schalkwijk, Pieter Cornelis

18-08-2004 Sigue página 00003

Número de registro: Página 00003 Extracto limitado
09007809



Fecha y lugar de nacimiento	:03-08-1950, Utrecht
Dirección	:Zoutmanlaan 5, 6881GM Velp Gld
Fecha de ingreso a la oficina y función	01-07-1986 apoderado de abogado para firmar
Título	:agente de patentes
Poderes	:Poder de abogado restringido
Comienzo (actual) de poder de abogado	:01-07-1999
Nombre	:van Deursen, Petrus Hubertus
Fecha y lugar de nacimiento	:01-11-1949, Balikpapan, Indonesia
Dirección	:Kraijesteijnlaan 19, 6891EA Rozendaal
Fecha de ingreso a la oficina y función	:01-07-1999
Título	:Agente de patentes
Poderes	:Poder de abogado restringido
Comienzo (actual) de poder de abogado	:01-07-1999

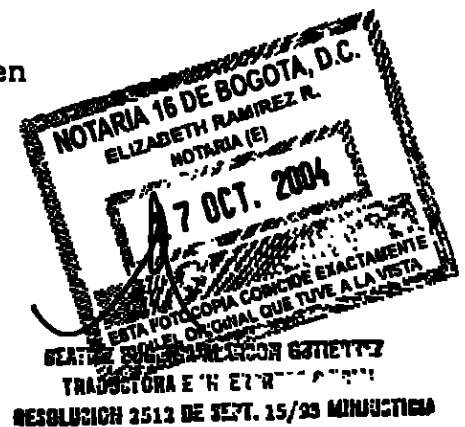
Emitido por la Cámara de Comercio

Arnhem, 18-08-2004

Para extracto

Aparece firma ilegible:

Mw. M. Th. H. Fontein-Duynhoven



Aparece sello de notario que dice:

El abajo firmante, *Sr. M. Schellinggerhout*

Notario de Derecho Civil, residente en Arnhem, Holanda,
certifica que las anteriores firmas son las firmas
auténticas de *Sra M.T.H. FONTEIN-DUYNHOVEN* Firmado así
en Arnhem, el 14 de *Septiembre de 2004*.

Aparece Sello/estampilla rojo en relieve de:

Sr M. Schellinggerhout Notario de Arnhem

Aparecen dos sellos en Holandés: (Secretario - Corte del
Distrito de Arnhem)

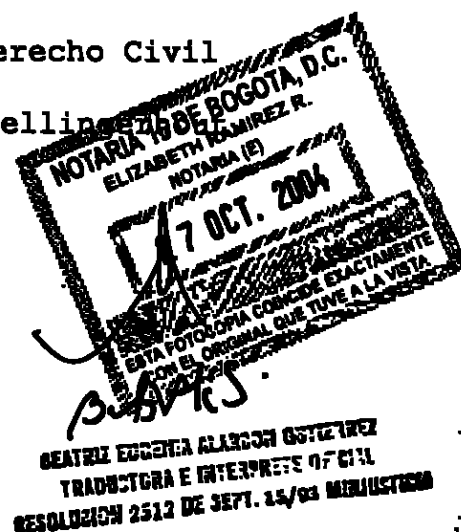
APOSTILLA

(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

1. País: Holanda
2. Este documento público ha sido firmado por:

Sr. M. Schellinggerhout
3. actuando en su calidad de: Notario de Derecho Civil
4. lleva el sello/estampilla de: Sr. M. Schellinggerhout

Notario de Arnhem



CERTIFICADO

5. En Arnhem,

6. el día 14 de Septiembre de 2004

7. por el secretario de la corte

(Secretario de la Corte de Distrito)

8. No. 04/793

9. Sello: aparece sello en Holandés (Secretario - Corte del Distrito de Arnhem)

10. Firma: J.M.C. van den Born-Halverhout

(aparece firma ilegible)

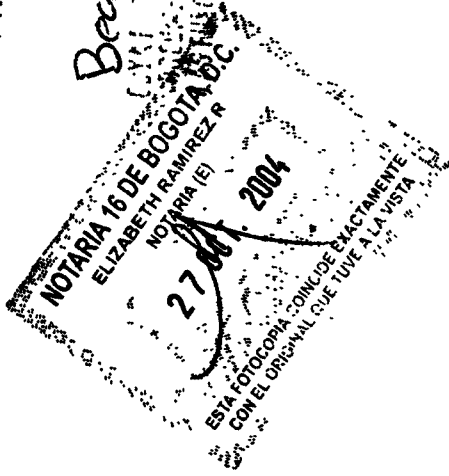


B. B. S.
RENEZ ESCOBAR ALARCON GUTIERREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
REGISTRADA 2512 DE SEPT. 15/98 MINISTERIO

est

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

27 58 41
Beatriz Alarcón



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD POR EL TEXTO
27 OCT 2004 2:50
COMUNICACIONES

OFICINA EUROPEA DE PATENTES

Certificado

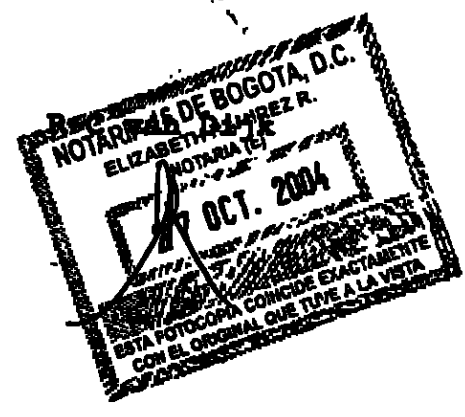
Los documentos adjuntos son copias exactas de la
Solicitud de Patente Europea descrita en la siguiente
página, como se presentó originalmente.

Solicitud de Patente No.

02076430.4

El Presidente de la Oficina Europea de Patentes

Aparece firma ilegible



GEORGINA EUGENIA ALARCON OSTIENREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/83 MINJUSTICIA

87

OFICINA EUROPEA DE PATENTES

Solicitud No.: 02076430.4

Fecha de Presentación: 12.04.02

Solicitante(s)

Akzo Nobel N.V.

Velperweg 76

6824 BM Arnhem

HOLANDA

Título de la Invención

(Si no se muestra el título refiérase a la descripción)

CO-MEDICIÓN DE ORGANIZADORES ORGÁNICOS Y COLOIDES

PROTECTORES DURANTE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

Prioridad(es) reivindicada(s)

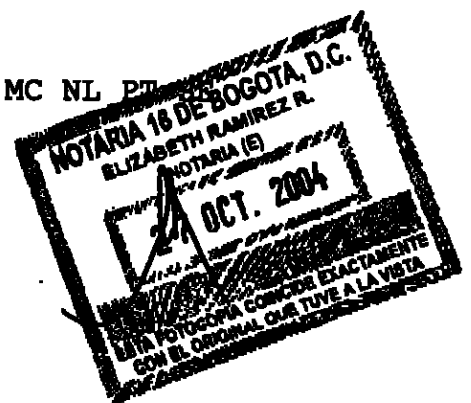
Estado/Fecha/Registro No.

Clasificación de Patente Internacional

C08F

Estados contratante designados en la fecha de presentación:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT
TR



CEA R. J. G. N. A. S. A. T. O. N. G. U. T. I. E. N. Z. E. Z.
M. I. N. I. S. T. E. R. I. O. D. E. J. U. R. I. S. T. I. C. I. A.
RESOLUCION 2612 DE SEPT. 15/02 MINJUSTICIA

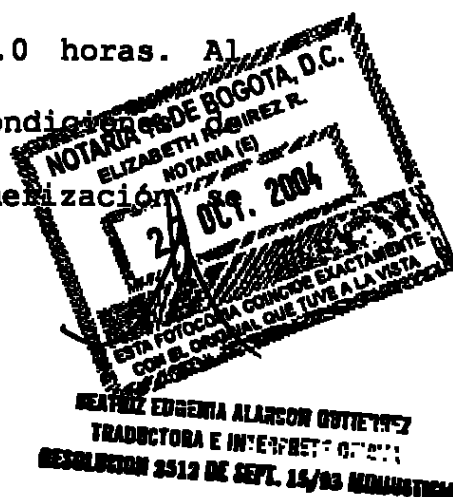
ek

CO-MEDICIÓN DE ORGANIZADORES ORGÁNICOS Y COLOIDES
PROTECTORES DURANTE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

La presente invención se relaciona con un proceso para polimerizar uno o más monómeros en donde uno o más iniciadores orgánicos son medidos en una mezcla de polimerización a temperatura de reacción.

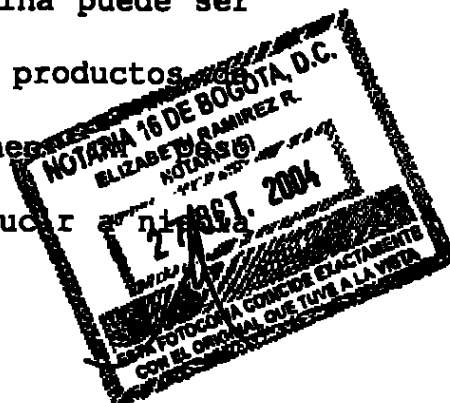
Tal proceso es conocido de la DE-OS-1 570 963, a cual los iniciadores fueron medidos en un reactor de polimerización. Los iniciadores empleados son peróxidos orgánicos tales como peroxidicarbonatos. Los peroxidicarbonatos generalmente tienen una vida media relativamente larga que varía desde 3.5 a 4.5 horas a una temperatura de polimerización de 54°C.

Comparado con los procesos de la DE-OS-1 570 963, la proporción de polimerización es mejorada cuando se utiliza el proceso descrito de la WO 00/17245, donde los peróxidos orgánicos son medidos en un reactor de polimerización a temperaturas en las cuales los peróxidos tienen una vida media de desde 0.05 a 1.0 horas. Al seleccionar el peróxido adecuado y las condiciones de medición adecuadas, el calor de la polimerización



puede controlar a un nivel constante, dando como resultado una producción de polímero un uso muy eficiente del peróxido, y unos niveles de peróxido residuales bajos en la resina después de la polimerización. La solicitud de Patente US. No publicada U. S. 60/342,434 describe un proceso que permite a un tiempo de polimerización más cortos que los de la WO 00/17245. Aquí se enseña a medir peróxidos orgánicos en un reactor de polimerización a temperaturas en las cuales el peróxido tiene una vida media de desde 0.0001 a 0.05 horas. Este proceso permite un control de calor a un mejor durante la polimerización, una producción espacio-tiempo del reactor mejorada, y aún, menores niveles de peróxido residuales en la resina.

En estas reacciones, sin embargo, se encontró que la eficiencia de los iniciadores era generalmente ineficiente, dando como resultado unos niveles de dosificación relativamente altos de iniciador y altos niveles de producto de descomposición no deseados. Dependiendo de la naturaleza de los productos de descomposición, el olor y/o color de la resina puede ser inaceptable. También, es conocido que los productos de descomposición residual típicamente tienen un peso molecular de menos de 250 Dalton puede conducir



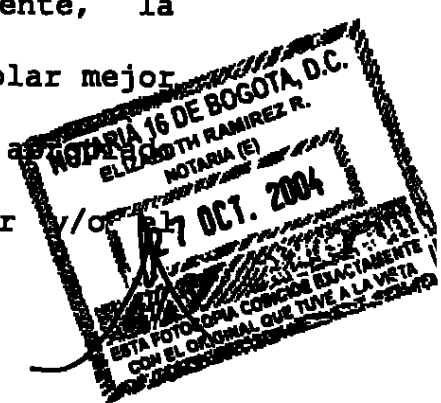
NEATRIZ COHEN ALARCON GUTIERREZ
TRADUCTORA E N E 3
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/03 MINJUSTICIA

(los productos de descomposición se evaporan de la resina y se condensan en otra superficie), lo que no se desea.

Es un objeto de la presente invención suministrar un proceso mejorado que solucione las desventajas de los procesos de la técnica anterior.

El proceso de la presente invención es un proceso en donde al menos parte de la cantidad total de uno o más iniciadores orgánicos se miden en una mezcla de polimerización a una temperatura de reacción en donde al menos parte de la cantidad total de uno o más coloides protectores se mide.

Al medir tanto el iniciador como el coloide protector, la eficiencia de iniciador se mejora, incrementando la proporción de polimerización y acortando los tiempos de polimerización comparados con la técnica anterior citada. Más aún, se encontró que la caída de presión se incrementa, lo que mejora el rendimiento espacio-tiempo del reactor obtenible aun más. Adicionalmente, la porosidad del polímero se puede mejorar y controlar mejor a través de la selección del coloide protector y la formas en la cual el coloide protector



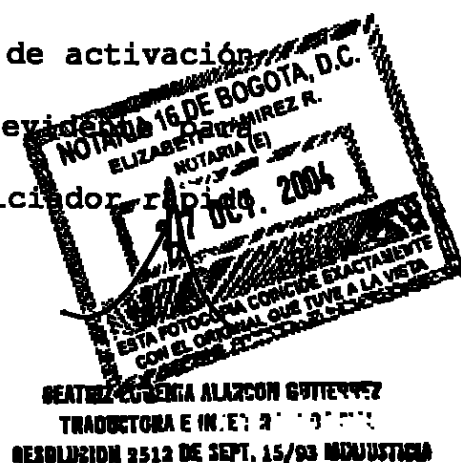
HEATRIZ EUGENIA ALARCON GUTIERREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/93 MINJUSTICIA

244

peróxido son medidos. Una ventaja adicional es que el nivel de ojos de pez se reduce.

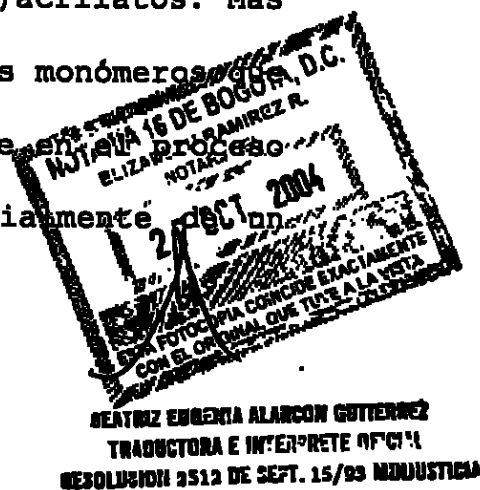
Un proceso donde el peróxido es todo cargado en la mezcla de reacción al inicio de la reacción de polimerización en donde el coloide protector se mide en la mezcla es conocido de la US 5,376,747. Este proceso produce un polímero basado en vinil cloruro que tiene un número efectivamente reducido de ojos de pez sin la pérdida de estabilidad térmica. Este no enseña medir el peróxido con el fin de lograra una proporción de polimerización mayor, ni describe la comedición del coloide protector y el peróxido, lo que mejora la dicha proporción aún más.

Una teoría no vinculante puede explicar el principio de trabajo de la presente invención. La proporción de polimerización es dependiente de la proporción de iniciación (k_{init}) del iniciador, lo que es proporcional a un factor de eficiencia (f) y a un índice de descomposición (k_d). El índice de descomposición es inversamente proporcional a aquel de la vida media iniciador, lo que es proporcional al factor de activación dependiente de la temperatura ($e^{E_a/RT}$). Hará evidente a la persona experta que la medición de un iniciador



tenga una vida media más corta, el índice de polimerización se puede incrementar en razón al mayor índice de descomposición k_d . Se cree que la medición del color de protector influencia el factor de eficiencia f , particularmente para estos iniciadores rápidos. Por lo tanto, la medición tanto del iniciador como el coloide protector tiene un efecto sinérgico sobre el índice de polimerización y lo incrementa a una proporción mayor comparado con la variación solo del iniciador o solo del coloide protector.

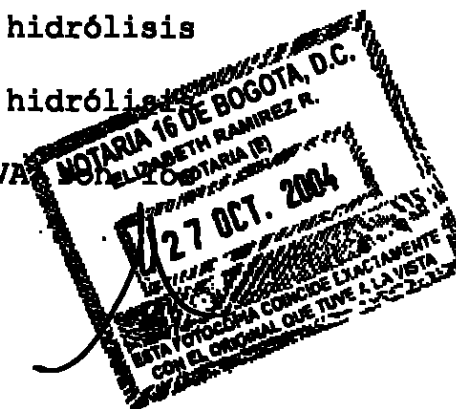
El proceso de acuerdo con la invención es pre-eminentemente adecuado para polimerizar mezclas de monómero que comprende monómero de vinil cloruro (VCM). Preferiblemente, el proceso de acuerdo con la invención involucra la polimerización de las mezclas de monómero que comprenden al menos 50% en peso (% p/p) de VCM, con base en el peso de todo monómero. Los comonómeros que pueden ser utilizados son del tipo convencional e incluyen vinilideno cloruro, vinil acetato, etileno, propileno, acrilonitrilo, estireno, y (met)acrilatos. Más preferiblemente, al menos 80% p/p del o los monómeros son polimerizados son hechos de VCM. Aunque



37

VCM. Como es conocido en la técnica, la temperatura de polimerización de tales procesos en gran proporción determina el peso molecular de la resina resultante.

Uno o más coloides protectores se pueden utilizar en el proceso de la invención. Ejemplos de coloides protectores adecuados son coloides protectores tales como polivinil alcoholes (PVA), que puede, por ejemplo, ser polivinil acetatos (parcialmente) saponificados con un grado de hidrólisis de al menos 40%, más preferiblemente 60%, y más preferiblemente 62%, y un grado de hidrólisis de a lo más 90%, más preferiblemente 85%, y más preferiblemente 80%. Si por ejemplo dos PVA son empleados, ambos PVA pueden tener un grado similar de hidrólisis. También se puede prever que los dos PVA tengan un grado diferente de hidrólisis. Un primer PVA puede tener un grado de hidrólisis como se describió anteriormente. Un segundo PVA puede tener un grado de hidrólisis de al menos 10%, más preferiblemente 20%, y más preferiblemente 30%, y un grado de hidrólisis de a lo máximo 80%, más preferiblemente 70%, y más preferiblemente 60%. Si más de un PVA se utiliza, el grado indicado de hidrólisis generalmente es el peso del grado promedio de hidrólisis de los productos utilizados. Aunque dichos PVA



BEATRIZ EUGENIA ALARCON GUTIERREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/93 MINJUSTICIA

La presente es una traducción Oficial del idioma Inglés al Español de un extracto de la cámara de comercio de Holanda con Apostilla realizada en Bogotá el día 20 de Octubre de 2004

Aparece logotipo en Holandés

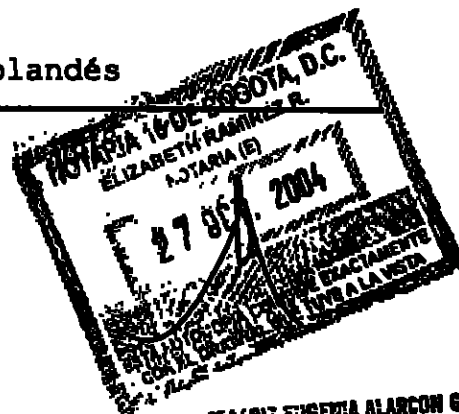
Número de registro: 09007809

Página 00001 Extracto limitado

Traducción al Inglés de un extracto del registro comercial de la Cámara de Comercio e Industria para el Central Gelderland

Persona Jurídica

Forma Legal	:Naamloze Vennootschap (Compañía Pública de Responsabilidad Limitada)
Nombre	:AKZO Nobel N. V.
Sede Estatutaria	:Arnhem
Escritura de Constitución	:08-05-1911
Escritura de última corrección de artículos	:02-07-2001
Capital Autorizado	:1.600.019.200,00 €
Capital Emitido	:572.313.720,00 €
Capital Pagado	:572.313.720,00 €
Hay diferentes clases de acciones	:Consulte el archivo de registro oficial
Otra información	:Ver Extracto Holandés



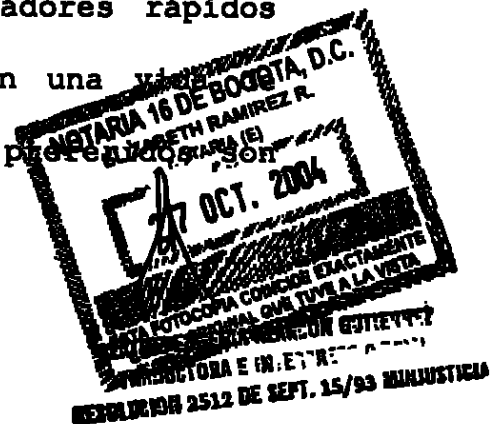
DEA: RIZ EUGENIA ALARCON GUTIERREZ
TRADUCTORA E IN. ET RET. OFICIAL
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/93 MINJUSTICIA

53

alcohol. Las soluciones acuosas pueden contener al menos 0,5% de PVA en peso, más preferiblemente 1% en peso y más preferiblemente 2% en peso y a lo máximo 10% de PVA en peso, más preferiblemente 5% en peso, y más preferiblemente 4% en peso.

La cantidad de coloide protector a ser utilizado en un proceso de acuerdo con la invención está dentro del rango convencionalmente utilizado en los procesos de polimerización. Típicamente, este rango tiene un límite inferior de 0.01% p/p de coloide protector y más preferiblemente 0,02% p/p, y se utiliza un límite superior de 1% p/p de coloide protector, preferiblemente 0,3% p/p. y más preferiblemente 0,15% p/p, con base en el peso del o los monómeros a ser polimerizados.

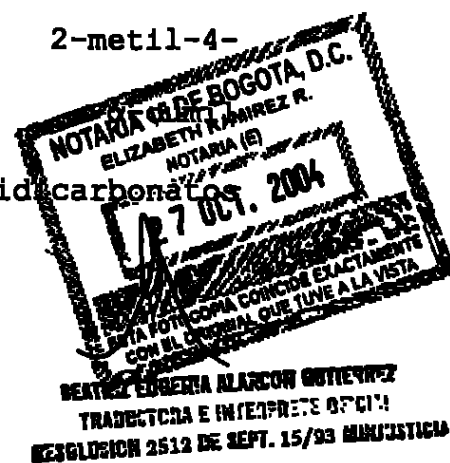
En el proceso de acuerdo con la invención, uno o más iniciadores pueden ser utilizados. Estos iniciadores pueden ser cualquier clase de peróxido orgánico adecuado para uso en el proceso de polimerización, tal como peroxidicarbonatos y acetil-ciclohexil-sulfonil-peróxido. Los iniciadores más preferidos son iniciadores rápidos tales como peróxidos orgánicos que tienen una vida media de desde 0,0001 a 1 hora. Aun más



54

los peróxidos que tienen una vida media que varía desde 0.0001 a 0.5 horas.

Los ejemplos preferidos de peróxidos orgánicos utilizados en el proceso de la invención son 1,13,3-tetrametilbutilperoxi metoxi acetato, tert.-butilperoxi metoxi acetato, tert.-amilperoxi metoxi acetato, tert.-butilperoxi etoxi acetato, diisobutanoilperóxido (Trigonox® 187), hexanoil pivaloil peroxido, 2-etilbutanoil-isononanoil peróxido, isobutanoil-lauroil peróxido, isobutanoil-isononanoil peróxido, bis(ter.-butilperoxi) oxalato, ciclododecil-tert.-butilperoxi oxalato, 2,2-bis-2-etilexanoilperoxi-4-metilpentano, 2,2-bis-2-etilbutanoilperoxi-4-metilpentano, 2,2-bis(2,2-dimetilpropanoilperoxi)-4-metil pentano, 1-(2-etilhexanoilperoxi)-1,3-dimetilbutil-1-peroxipivalato (Trigonox® 267) o 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxineodecanoato (Trigonox® 423), ter.-amil peroxineodecanoato (Trigonox® 123), tert.-butil peroxineodecanoato (Trigonox® 23), benceno (m,p)di(2-isopropil-2-peroxineodecanoato), 2-metil-4-hidroxipentano-2-peroxidecanoato, peroxineodecanoato (Trigonox® 99), y peroxid carbonato



55

tales como di-sec-butilperoxidicarbonato (Trigonox® SBP), di(4-tert-butilciclohexil) peroxidicarbonato (Perkadox® 16) y di(2-etilhexil) peroxidicarbonato (Trigonox® EHP).

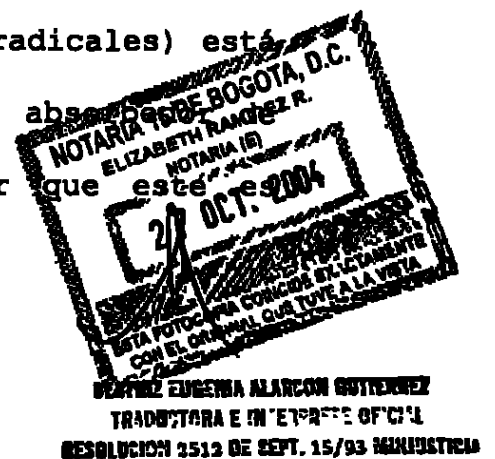
Otros peróxidos orgánicos que tienen vidas medias que varían de 0,0001 a 1 hora a temperatura de polimerización también se pueden utilizar. Si un peróxido es adecuado y tiene una vida media requerida se puede determinar mediante estudios de descomposición térmica convencional en monoclorobenzeno, como es bien conocido en la técnica (ver por ejemplo el plegable "Iniciadores para polímeros altos" con código 10013921001 obtenible de Akzo Nobel).

En el proceso de la invención no es muy eficiente utilizar los iniciadores rápidos durante la etapa de polimerización donde los contenidos del reactor son calentados a la temperatura de polimerización deseada, el así llamado proceso de inicio en frío. Si así es desea, sin embargo, uno o más de los iniciadores rápidos y/o más convencionales se puede utilizare esta etapa. Si se utiliza un iniciador convencional, este iniciador será preferiblemente introducido en la mezcla de reacción antes justo después de la etapa de calentamiento.



la conversión, o grado de polimerización, es menos del 80%, preferiblemente menos del 50%, más preferiblemente menos del 30%, aún más preferiblemente menos del 10%, y más preferiblemente menos del 2% de todos los monómeros utilizados en el proceso.

La mezcla de reacción se formula en o cerca de la temperatura de polimerización, el así llamado proceso de inicio en caliente, no se requiere agregar una cierta cantidad del iniciador en el inicio aunque el resto se mida durante el tiempo. Sin embargo, también en este proceso de inicio en caliente puede ser benéfico agregar hasta el 60% p/p, más preferiblemente hasta el 40% p/p, aún más preferiblemente hasta el 25% p/p, aún más preferiblemente hasta el 10% p/p, aun más preferiblemente hasta el 4% p/p, aún más preferiblemente hasta el 2% p/p, y más preferiblemente hasta 2l 1% p/p de todo el iniciador inmediatamente después de la formación de la mezcla de reacción, siendo el resto medido durante el tiempo. Este procedimiento es particularmente preferido si una cierta cantidad de inhibidor de polimerización (unas de las especies de atrapamiento de radicales) está presente en la mezcla de reacción. Si tal abso que este radicales está presente, por ejemplo por

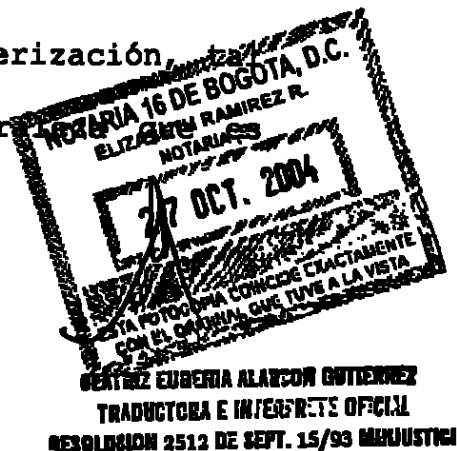


ST

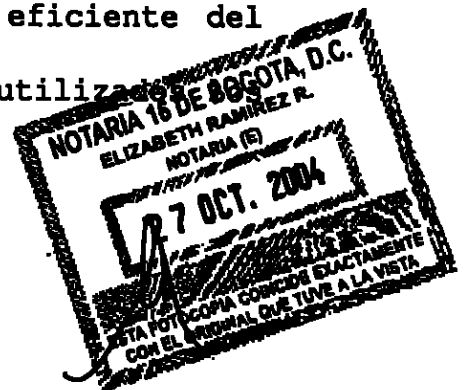
introducido con el monómero donde es típicamente utilizado como un estabilizador, de iniciador inicialmente medido reacciona con dicho estabilizador, evitando así un inicio retrazado de la reacción de polimerización.

La cantidad de iniciador o (iniciadores) han sido utilizados en un proceso de acuerdo con la invención está dentro del rango convencionalmente utilizado en el proceso de polimerización. Típicamente, este rango tiene un límite inferior de 0,01% p/p del iniciador y más preferiblemente de 0,02% p/p, y un límite superior de 1% p/p del iniciador, preferiblemente de 0,3% p/p; más preferiblemente 0,2% p/p, con base en el peso de el o los monómeros a ser polimerizados.

El iniciador es medido en el reactor en forma pura o, preferiblemente en la forma de una solución o dispersión diluida (tal como una suspensión o emulsión). Uno o más solventes adecuados se pueden utilizar para diluir el iniciador. Preferiblemente, tales solventes son fácilmente removidos durante las etapas donde el polímero es trabajado después del proceso de polimerización, como alcoholes, o ellos son de tal natura



aceptable dejarlos como un residuo en el polímero final; como en el caso de los solventes que son plastificadores deseados para la resina final. Adicionalmente, puede ser ventajoso, pero no se requiere necesariamente, que tales solventes no afecten adversamente la estabilidad térmica del iniciador disuelto allí, como se puede verificar al analizar la temperatura de la vida media del iniciador en dicho solvente. Un ejemplo de tal solvente es isododecano. Si se mide una dispersión de iniciador, entonces la dispersión puede ser de iniciador mismo o de una solución de iniciador, preferiblemente en dichos solventes adecuados. Preferiblemente, la dispersión es una dispersión acuosa. Preferiblemente, el iniciador se mide en una concentración de al menos 0,1% p/p, más preferiblemente 0,5% p/p, y más preferiblemente 2% p/p, y a lo máximo 75% p/p, más preferiblemente a lo máximo 60% p/p, o aún más preferiblemente a lo máximo 50% p/p, y más preferiblemente 25% p/p, y más preferiblemente 15% p/p. Las soluciones de dispersiones de iniciador más diluidas aseguran la rápida mezcla del iniciador y la mezcla de polimerización, que conduce a un uso más eficiente del iniciador, que es importante para que sean utilizados iniciadores rápidos.

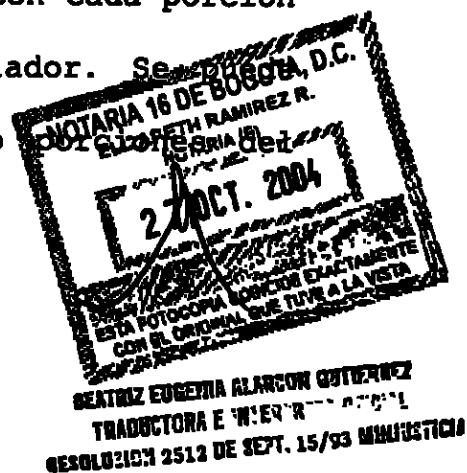


REATRIZ EUGENIA ALARCON GUTIERREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 2513 DE SEPT. 15/93 MINJUSTICIA

ST

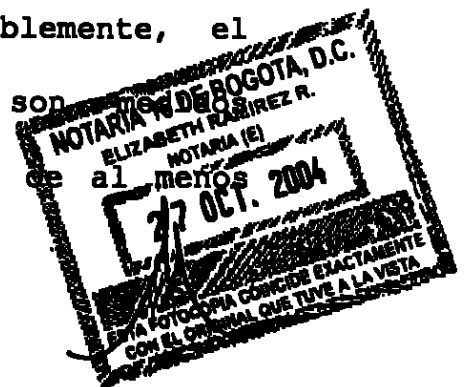
Durante la reacción de polimerización el iniciador rápido y el coloide protector se pueden agregar simultáneamente o separadamente o de manera alternativa o secuencialmente en orden aleatorio a la temperatura de polimerización. Una porción de coloide protector se puede agregar a la mezcla de reacción antes de la adición del iniciador durante el proceso de inicio en frío o inicio en caliente. Esto es para asegurar que el monómero a ser polimerizado sea adecuadamente dispersado en la mezcla de reacción. Está porción puede ser al menos 1% de la cantidad total de coloide protector, preferiblemente al menos 5%, y más preferiblemente al menos 10%, y máximo 50%, preferiblemente como máximo 30%, y más preferiblemente como máximo 20%. La porción restante es luego agregada como se describe adelante.

Las porciones del iniciador y del coloide protector se pueden agregar separadamente o de forma alternante o secuencialmente en orden aleatorio al reactor a al menos 2, preferiblemente 4, más preferiblemente al menos 10, y más preferiblemente al menos 20 momentos. La cantidad del iniciador puede ser igual o puede variar con cada porción o con el número de porciones del iniciador. Se puede variar de tal forma que cada porción o



iniciador subsecuentes (número de) contenga más iniciado más (o menos) iniciador, según se desee. La cantidad de coloide protector dentro de cada porción de coloide puede ser igual o individualmente variada o amplia en grupo de manera análoga a las porciones del iniciador.

La medición de los iniciadores rápidos y el coloide protector también puede proceder simultáneamente, y este se puede hacer intermitentemente o continuamente durante un periodo de tiempo durante el cual es polimerizado al menos el 20%, preferiblemente al menos 40%, más preferiblemente al menos 60% de todo el monómero utilizado en el proceso. Si se selecciona una operación intermitente, existen al menos dos, preferiblemente al menos 4, más preferiblemente al menos 10 y más preferiblemente al menos 20 momentos en la temperatura de polimerización en la cual el iniciador y el coloide protector son medidos. Si así se desea, la operación intermitente y la continua se pueden combinar, de tal forma que el iniciador y/o el coloide protector sean medidos intermitentemente durante ciertos periodos de tiempo (mayores o menores). Más preferiblemente, el iniciador y los coloides protectores son continuamente y/o intermitentemente después de al menos

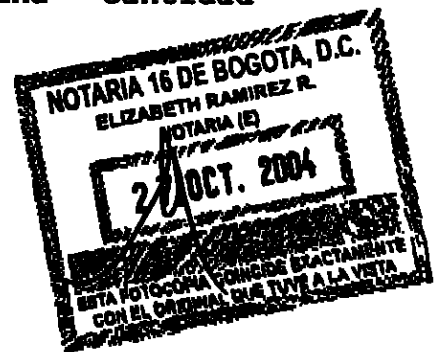


HEATIZ EUGENIA ALARCON GUTIERREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/93 MINJUSTICIA

pt

1%, preferiblemente al menos 5%, más preferiblemente al menos 10%, aún más preferiblemente al menos 20%, más preferiblemente al menos 30% de el o los monómeros ya han sido polimerizados, con al menos 10%, preferiblemente al menos 20%, más preferiblemente al menos 30%, y más preferiblemente al menos 50% de todo el monómero utilizado en el proceso siendo utilizado durante el periodo de medición.

Las cantidades de coloide iniciador y protector pueden ser iguales o pueden variar (también con respecto uno al otro) con cada porción o con un número de porciones intermitente medidas. Ellas pueden ser variadas de tal forma que cada porción de iniciador subsecuente contenga más (o menos) iniciador, según se desee. Cuando el iniciador y el coloide protector son continuamente medidos, sus cantidades pueden ser constantes o ellas pueden gradualmente incrementarse (o disminuirse) durante la operación de medición; También en este caso, las cantidades del iniciador y el coloide protector pueden variar con respecto uno al otro, en cuyo proceso uno de los dos componentes puede mantener una cantidad constante.



GENEVA EUGENIA ALARCON GUTIERREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/03 MINISTERIO

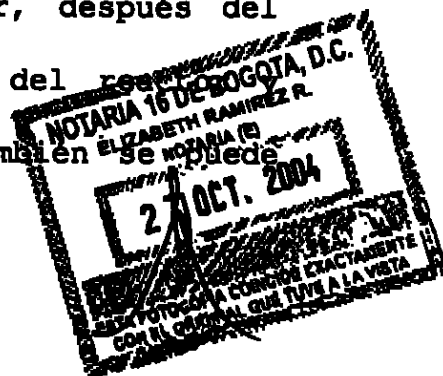
Preferiblemente, la medición del peróxido PVA se pueden afectar en cualquier punto de entrada adecuado al reactor. Tal punto de entrada puede ser posicionado por debajo o por encima de la superficie de la mezcla de reacción según se desee. El iniciador y el coloide protector se pueden agregar separadamente al reactor por vía de dos puntos de entrada individuales, o se pueden premezclar y entrar al reactor a través de un puerto de entrada. Si el agua se agrega 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 utilizar la línea a través de la cual el agua es medida para medir también el iniciador y/o el coloide protector. También se puede prever que el reactor comprenda una pluralidad de puntos de entrada localizados en diferentes posiciones en la periferia de dicho reactor, con el fin de asegurar mejor, más rápida, y una mezcla más homogénea del iniciador y/o el coloide protector en la mezcla de reacción. Si el reactor comprende además un condensador de reflujo, este se contempla para agregar el coloide protector a la mezcla de reacción por vía del condensador de reflujo a través de uno o más puntos de entrada.



BEATRIZ EDGEMIA ALARCÓN GUTIÉRREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCIÓN 2512 DE SEPT. 15/93 MINISTERIO

El proceso de polimerización se puede conducir 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 microemulsión en donde el monómero típicamente es emulsificado en agua. En estos procesos los aditivos usuales tendrán que ser utilizados. Por ejemplo, si el monómero está presente en la forma de una suspensión en agua, los aditivos usuales como tensoactivo o tensoactivos, agente o agentes anti-incrustante, amortiguador o amortiguadores de pH, etc, pueden estar presentes. Dependiendo del tipo de polímero deseado, cada uno de los procesos anteriormente mencionado puede ser preferido. El proceso de acuerdo con la invención es especialmente adecuado para utilizarse en procesos de suspensión.

Los dichos procesos de masa y el preferido de suspensión se pueden conducir en forma de tandas o en un reactor continuo. En un proceso de tandas, la polimerización del monómero procede y termina en un reactor, después del cual el polímero resultante es removido del reactor y aislado. El proceso de polimerización también puede

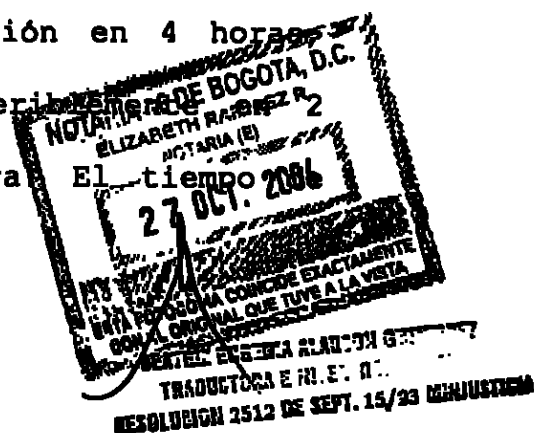


HEATRIZ EUGENIA ALARCON BATTEN
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/93 MINJUSTICIA

64

conducir en un reactor continuo, con la cantidad de monómero que entra al reactor permaneciendo en el reactor durante un cierto periodo de tiempo, es decir el tiempo de residencia, antes de dejar el reactor. El tiempo de residencia es escogido lo suficientemente extenso durante para que al menos 1%, preferiblemente al menos 5%, y mas preferiblemente al menos 10% y máximo 99%, preferiblemente máximo 96%, mas preferiblemente máximo 90%, y más preferiblemente máximo 85% de la cantidad de monómero que entra al reactor sea polimerizado antes de salir del reactor. El polímero resultante es al menos parcialmente removido del reactor o del fluido que fluya hacia fuera, y subsecuentemente aislado. Luego de la remoción del polímero, una nueva porción de monómero se agrega al reactor, para al menos parcialmente compresar la cantidad polimerizada de monómero removida. De esta manera, el rendimiento de espacio-tiempo es mejorado especialmente comparado con el proceso de forma de tandas.

El proceso de acuerdo con la invención hace posible desarrollar la reacción de polimerización en 4 horas, preferiblemente en 3 horas, más preferiblemente en 2 horas, y más preferiblemente en 1 hora.



65

polimerización puede ser definido como el periodo dentro del cual los monómeros son polimerizados a un índice de polimerización aún significativo. En casos donde una presión constante en el reactor sea observada luego de la caída de presión, el tiempo de polimerización comprende al menos este tiempo de presión constante. En un proceso continuo, la presión no cae solo y ligeramente, de tal forma que en efecto el reactor siempre tenga una presión constante. En tal evento, un porcentaje (p/p) del polímero formado con relación al monómero totalmente agregado por hora, o el porcentaje (p/p) del monómero convertido por hora con relación al monómero totalmente agregado por hora da una buena indicación del índice de polimerización. El dicho tiempo de polimerización es dependiente de la cantidad y del tipo de iniciador utilizado, la cantidad y el tipo de coloide protector, la forma en que el coloide protector y el iniciador son medidos, en la temperatura de reacción, etc. Al escoger los parámetros correctos, el dicho tiempo puede ser minimizado, mejorando adicionalmente así el rendimiento de espacio-tiempo del reactor.

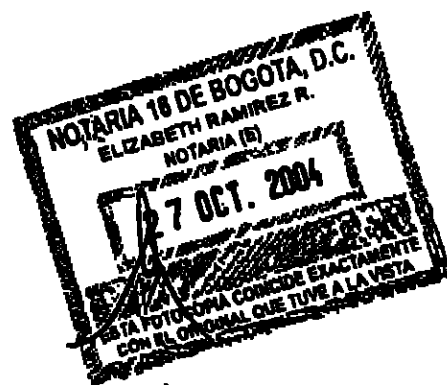
Después de la polimerización, el (co)polímero resultante trabajarán como es usual en la técnica



fb

polímeros obtenidos por medio de una polimerización de suspensión de acuerdo con la invención, por ejemplo, serán sometidos a las etapas de secado y tamizado usuales. La resina resultante preferiblemente se caracteriza por que esta contiene menos de 50 ppm del iniciador residual, más preferiblemente menos de 40 ppm, y más preferiblemente menos de 25 ppm del iniciador, inmediatamente después de secar durante una hora a 60°C y escoger y tamizar. La resina se encontró que exhibía excelente estabilidad al calor medida con un horno de ensayo Metrastat® PSD260 de acuerdo con la ISO 182-2 (1990E). La estabilidad al calor mejorada provoque la resina se decoloraba fuertemente cuando se sometía a las etapas de procesamiento de fusión, por ejemplo, para formar los artículos conformados.

Ejemplos para demostrar el efecto inesperado de la co-medición de PVA en la medición continua de los peróxidos durante la polimerización de suspensión de PVC son presentados adelante. Los ejemplos no han sido optimizados.

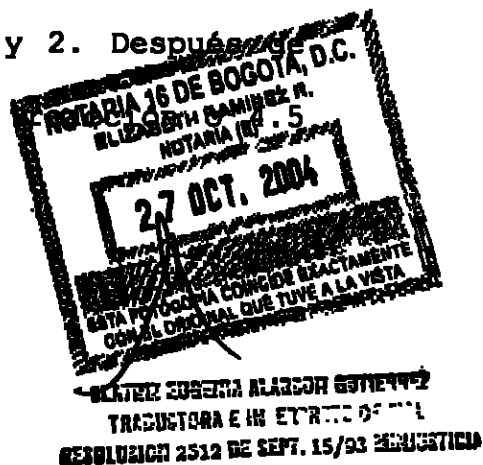


SENTEZ EUGENIA ALARCON GUTIERREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/93 MINJUSTICIA

67

Experimental

En un experimento de polimerización de suspensión estándar, un reactor de acero inoxidable Büchi de un litro con temperatura controlada chupado con un desviador, un agitador de tres hojas, un transductor de presión, una línea de alimentación de vinil cloruro (VCM), y una línea de purga de nitrógeno se cargó con: 425 g de agua desmineralizada, Alcotex® B72 (polivinil acetato/alcohol) en una solución al 5% en agua desmineralizada, las cantidades y procedimientos medidos (medición de peróxido de inicio en caliente y continuo) como se mencionó en las tablas 1 y 2, y presurizada a 15 barg, utilizando nitrógeno. Si no se observa chorreaduras, el reactor es evacuado y presurizado con el nitrógeno hasta 5 barg tres veces para fluir hacia fuera virtualmente todo el aire. Luego, el reactor es evacuado y cambiado con 250 g de VCM ex Akzo Nobel Salt & Basics, seguido por el calentamiento del reactor a temperatura de polimerización en 30-60 min. Las cantidades de iniciador y coloide protector y el procedimiento de medición también son mencionados en las tablas 1 y 2. Después de una caída de presión de 2-3 bares en la



horas del tiempo de reacción, el que sea primero, la polimerización se continua durante otra media hora sin el iniciador de medición y/o el coloide protector, y luego el reactor se enfriaba a 20-25°C, evacuado y liberado de virtualmente todo el VCM restante. El polímero fue obtenido después de filtración, lavado, y secado (a 60°C durante 1 hora utilizando un lecho fluidizado). El tiempo hasta que la presión cae en el reactor es un tiempo de presión constante (CPT). Utilizando la configuración experimental anterior, diferencias de 5 minutos en el CPT son consideradas como significativas.

El calor formado durante el proceso de polimerización es medido y enfriado adaptado al calor formado. Entre más calor sea generado durante un cierto tiempo, más difícil será controlar la temperatura de la mezcla de reacción. Un pico de calor bajo junto con un alto rendimiento de polímero se prefiere, razón a que entonces se puede obtener un rendimiento del reactor óptimo en el espacio-tiempo.



CEATEX EUGENIA ALARCON GUTIERREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/93 MINJUSTICIA

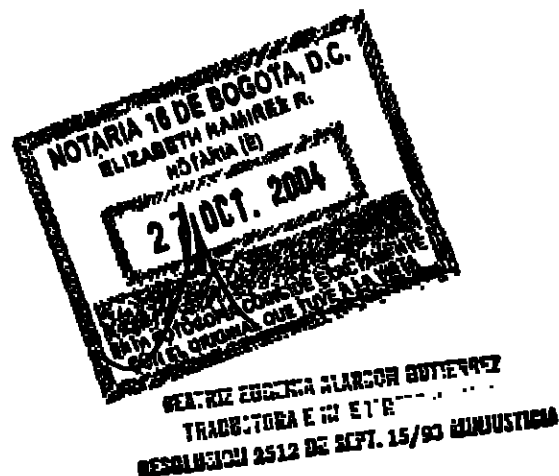
69

Ejemplos

Dos iniciadores fueron utilizados viz. Trigonox® 187 y Trigonox® 267. El procedimiento de medición y los resultados de polimerización de cada iniciador individual son representados en las Tablas 1 y 2.

Después de alcanzar la temperatura de polimerización, las partes tabuladas de Trigonox® 187 (o Trigonox® 267) en partes por millón de VCM (medidas como 0,8% p/p de solución de metanol) fueron medidas durante el periodo de tiempo mencionado. Después de la primer medición, la velocidad de medición fue reducida a un nivel inferior (ver cantidad y tiempo tabulado). En el caso de co-medición con PVA, la solución de Trigonox® 187 (o Trigonox® 267) y la solución de PVA en agua fueron medidas y agitadas continuamente.

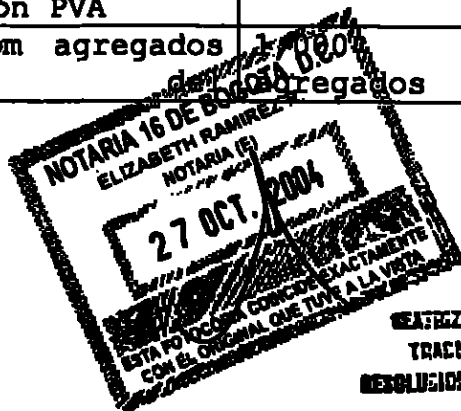
Tabla 1: Resultados de la polimerización de suspensión VCM con Trigonox® 187 a 57°C de acuerdo con el procedimiento para medición continua.



	Ejemplo 1	Ejemplo de comparación
	Medición continua de la solución de peroxido y PVA	Medición continua de peroxido
Cantidad de PVA utilizada	200 ppm agregados antes del calentamiento y subsecuentemente 800 ppm medidos en 220 min junto con el peróxido	1,000 ppm agregados en 2 minutos en el tiempo de polimerización
Cantidad de peroxido utilizado	1,000 ppm en VCM	1,000 ppm sobre VCM
Procedimiento de medición de peróxido	330 ppm de peroxido agregados durante 12 min y subsecuentemente 670 ppm durante 220 min	330 ppm de peroxido agregado durante 12 min y subsecuentemente 670 ppm durante 245 min
Tiempo de presión constante	195 min	215 min
Índice de caída de presión	4.5 bar/hr	4 bar/hr
Tiempo de polimerización	4.5 hrs	4.8 hr
Rendimiento de PVC	86%	87%

Tabla 2: Resultados de polimerización de suspensión VCM con Trigonox® 267 a 57°C de acuerdo con el procedimiento de medición continua de peróxido.

	Ejemplo 2	Ejemplo de comparación
	Medición continua del peroxido y la solución PVA	Medición continua de peroxido
Cantidad de PVA utilizada	200 ppm agregados antes	1,000 ppm agregados en 2

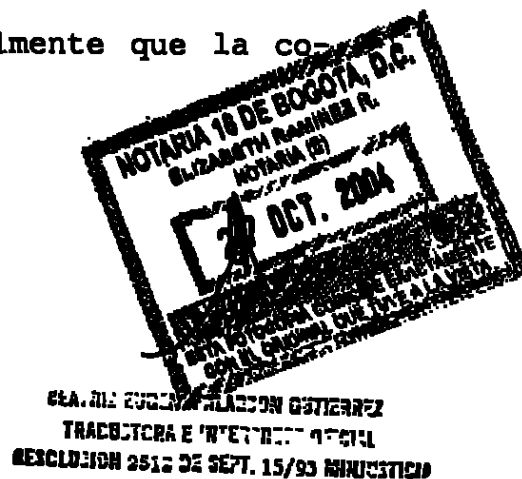


SEATEEZ EUGENIA ALARCON GUTIERREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/93 MINJUSTICIA

74

	calentamiento y subsecuentemente 800 ppm medidos en 120 min junto con el peróxido	minutos en el tiempo de polimerización
Cantidad de peroxido utilizado	1600 ppm sobre VCM	1,600 ppm sobre VCM
Procedimiento de medición de peróxido	480 ppm de peroxido agregados durante 15 min y subsecuentemente 1120 ppm durante 120 min	480 ppm de peroxido agregado durante 15 min y subsecuentemente ppm durante 120 min
Tiempo de presión constante	115 min	120 min
Índice de caída de presión	3 bar/hr	2 bar/hr
Tiempo de polimerización	3.2 hrs	3.5 hr
Rendimiento de PVC	87%	83%
Porosidad de PVC (absorción de DOP)	21.9%	15.2%

Los ejemplos 1 y 2 muestran que la co-medición del peróxido y el PVA dan como resultado un significativamente más corto CPT, que indica un índice de polimerización más rápido dando como resultado un tiempo de polimerización más corto y una caída de presión más rápida. En efecto, se puede utilizar menos peróxido para obtener un rendimiento de espacio-tiempo del reactor similar (rendimiento PVC) cuando el peróxido y el PVA son comedidos. La Tabla 2 muestra adicionalmente que la co-



medición conduce a una porosidad significativamente mejorada del polímero resultante.

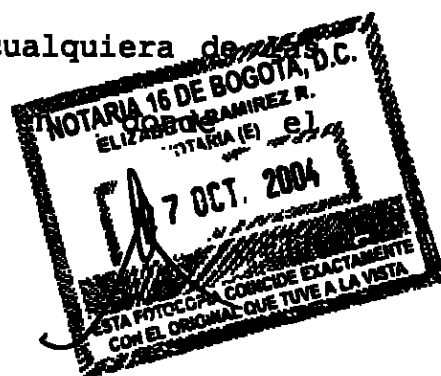


HELENA EUGENIA ALARCON GUTIERREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/93 MINISTERIO

Handwritten signature

REIVINDICACIONES

1. Proceso para polimerizar uno o más monómeros en donde al menos parte de la cantidad total de uno o más iniciadores orgánicos es medido en una mezcla de polimerización a una temperatura de reacción en donde también al menos parte de la cantidad total de uno o más coloides protectores es medida.
2. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1 en donde el coloide protector es un alcohol de polivinilo, preferiblemente un acetato de polivinilo saponificado con un grado de hidrólisis de entre 40 y 90%.
3. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2 en donde el iniciador orgánico tiene una vida media desde 0.0001 hora a 1 hora, preferiblemente desde 0.0001 hora a 0,5 horas, a la temperatura de polimerización.
4. Un proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes

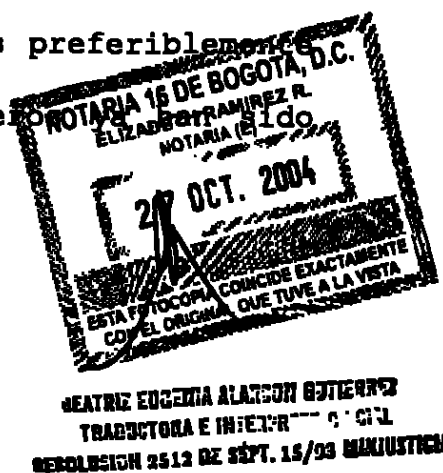


NEATRIC CUSCUNA ALARCON GUTIERREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/93 MINISTERIO

74

iniciador y el coloide protector son al menos parcialmente medidos simultáneamente.

5. Un proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la medición del iniciador y el coloide protector es controlada de tal forma que se utiliza la capacidad de enfriamiento máxima del reactor.
6. Un proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en donde al menos parte del iniciador y al menos parte del coloide protector son medidos, intermitentemente y/o continuamente, durante un periodo en donde al menos 20% de todo el monómero utilizado en la polimerización es polimerizado.
7. Un proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en donde al menos parte del iniciador y el coloide protector son medidos, intermitentemente y/o continuamente, después de al menos 1%, preferiblemente al menos 5%, más preferiblemente al menos 10%, aún más preferiblemente al menos 20%, más preferiblemente al menos 30% de el o los monómeros.

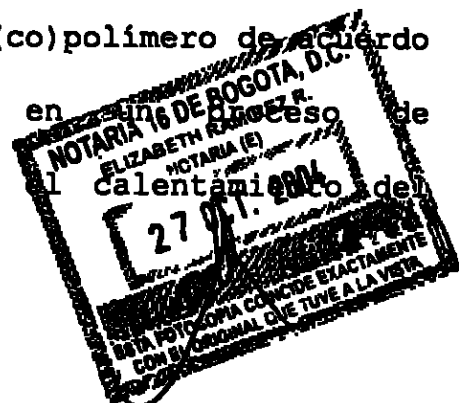


polimerizados y en donde durante el periodo de medición de al menos 10%, preferiblemente al menos 20%, más preferiblemente al menos 30%, y más preferiblemente al menos 50% de todo el monómero utilizado en el proceso es polimerizado.

8. Un proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el tiempo de polimerización de un proceso de tanda o el tiempo de residencia de un proceso continuo es más corto de 4 horas.

9. (Co)polímero basado en vinil cloruro obtenible mediante uno cualquiera de los procesos de las reivindicaciones 1-7 que tiene menos de 50 partes en peso de iniciador residual, con base en un millón de partes en peso del (co)polímero, cuando se mide inmediatamente después de la polimerización y seca el (co)polímero durante 1 hora a 60°C.

10. Uso de un vinil cloruro (co)polímero de acuerdo a la reivindicación 8 en un proceso de conformación que involucra el calentamiento del



BEATRIZ EDGEMIA ALARCON GUTIERREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/93 MINISTERIO

X

co(polímero) por encima de su temperatura de fusión.



BEATRIZ ESCOBAR ALARCON GUTIERREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 2513 DE SEPT. 15/93 MINJUSTICIA

27

RESUMEN

La invención corresponde a un proceso en donde los iniciadores y los coloides protectores son ambos medidos en una mezcla de polimerización. Esta manera de medir permite el control mejorado del índice de polimerización y un rendimiento espacio-tiempo del reactor mejorado, y el proceso produce un polímero con una porosidad relativamente alta.



28/10/04
CÉSTEN: CUGENIA ALACON GUTIERREZ
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 2512 DE SEPT. 15/93 MINJUSTICIA

28