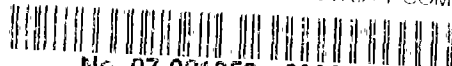


**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-081353- -00000-0000

ción

FOLIO DE REGISTRO No. 27 FU. DEP. DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 11 PATENTE INYI E 378 FASE NACIONAL
No. 411 PATENTE INYI FOLIO 18**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE****PCT****ENTRADA EN FASE NACIONAL**

9 sept / 2007

SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☒ Capítulo I.☐ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**Nombre: **VINNOLIT GMBH & CO. KG**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Alemania.Dirección: Profit-Center Vin Tec,
Werk Gendorf,
84504 Burgkirchen,
AlemaniaDomicilio: Werk Gendorf,
84504 Burgkirchen,
Alemania**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@camyp.com.
Domicilio: Bogotá, Colombia.**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 438.019 T.P 31.929

4

**INVENTOR (ES)
(72)**1. **Ulrich WOIKE**
✓ Wallbergstrasse 9,
84508 Burgkirchen,
Alemania
3. **Jürgen KIRSCHNER**
Albert-Einstein-Strasse 2,
50389 Wesseling,
Alemania2. **Heinz KLIPPERT**
Hochfellnstrasse 14,
84508 Burgkirchen,
Alemania4. **Peter KAMMERHOFER**
Ortlehner Strasse 48,
84508 Burgkirchen,
Alemania

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/EP2006/000687Fecha: 26 de enero de 2006Publicación Internacional No. WO 2006/084584 A1Fecha: 17 de agosto de 2006

6

Título (54)**PROCESO PARA LA POLIMERIZACION DE MONOMEROS QUE
CONTIENEN VINILO**

7

Clasificación Internacional (51) C08F 002/001

8

PrioridadSI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

DE

(32) Fecha

9 de febrero de 2005

(31) Número de Solicitud

10 2005 005 987.2

9

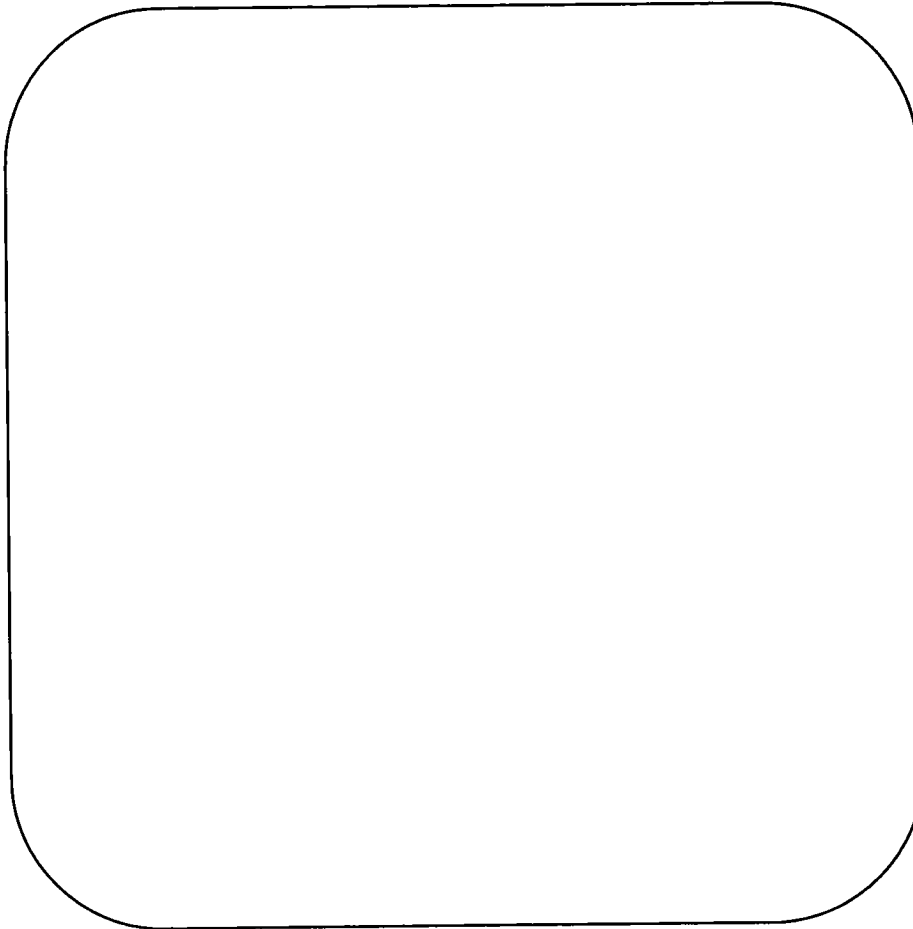
Comprobante de pago No.: 07-61,640**Fecha:** 31 de julio de 2007

10

Anexos:

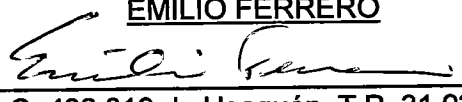
- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERREROFIRMA : 

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

9/4
4

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
17 August 2006 (17.08.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/084584 A1

(51) International Patent Classification:
C08F 2/01 (2006.01) C08F 2/18 (2006.01)
C08J 11/02 (2006.01) C08F 14/06 (2006.01)

(74) Agents: FORSTMAYER, Dietmar et al.; Boeters & Lieck, Bereiteranger 15, 81541 München (DE).

(21) International Application Number:
PCT/EP2006/000687

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date: 26 January 2006 (26.01.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10 2005 005 987.2 9 February 2005 (09.02.2005) DE

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Applicant (for all designated States except US): VINNO-LIT GMBH & CO. KG [DE/DE]; Profit-Center VinTec, Werk Gendorf, 84504 Burgkirchen (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): WOIKE, Ulrich [DE/DE]; Wallbergstr. 9, 84508 Burgkirchen (DE). KLIPPERT, Heinz [DE/DE]; Hochfellnstr. 14, 84508 Burgkirchen (DE). KIRSCHNER, Jürgen [DE/DE]; Albert-Einstein-Str. 2, 50389 Wesseling (DE). KAM-MERHOFER, Peter [DE/DE]; Ortlehner Str. 48, 84508 Burgkirchen (DE).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 2006/084584 A1

(54) Title: PROCESS FOR THE POLYMERISATION OF VINYL-CONTAINING MONOMERS

(57) Abstract: The invention relates to a process for the polymerisation of vinyl -containing monomers such as, for example, monomeric vinyl halides, in a reaction mixture, in which process less waste is generated.

Process for the polymerisation of vinyl-containing monomers

Description

5

The invention relates to a process for the polymerisation of vinyl-containing monomers such as, for example, vinyl halides, in a reaction mixture, in which process less waste is generated.

10

The polymerisation of vinyl-containing monomers, such as, for example, vinyl chloride to polyvinyl chloride (PVC), is usually carried out discontinuously, using the suspension process, in fully demineralised water, as described, for example, in the review on Technical progress for PVC production, Progress in Polymer Science 27 (2002),

15

ELSEVIER, page 2070/2071 and Harold Sarvetnick, Polyvinyl Chloride, page 42/43, van Nostrand Reinold Company, New York 1969 and Encyclopedia of PVC, Vol 1 page 74,

20

Nass/Heiberger, Marcel Dekker, New York 1986 and

<http://www.solvin.com/production/producti.htm>. The suspension thereby produced typically has a solids content of from 25 to 40 %. Usually the PVC suspension is, after degassing, dewatered in a decanter, whereupon the residual

25

moisture content of the PVC product drops to from 10 to 30 %. The decanted reaction mixture typically has a solids content of from 50 to 250 mg/l and is usually, after preliminary separation, sent to a biological purification

30

plant in the form of waste water. The amount of waste water is, depending on the type of PVC produced, between 2.3 and 3.0 m³ per tonne of PVC.

It is well known in the technical field that, in the polymerisation of vinyl-containing monomers such as, for example, vinyl chloride, using the suspension process, the product quality of the PVC produced is adversely affected by impurities. For that reason, only high-purity solvents are used for the reaction mixture in the discontinuous polymerisation processes customary today; for example, fresh fully demineralised water is used as solvent in the polymerisation of vinyl chloride to PVC. In addition to the costs associated with the provision of fresh high-purity solvents such as, for example, fresh fully demineralised water, the costs then associated with the environmentally acceptable disposal of the used solvent or waste water also have a disadvantageous effect on the economy of the process.

It is accordingly a problem of the present invention to make available a process for the polymerisation of vinyl-containing monomers by means of which process the disadvantages of the prior art are avoided. It is also a problem of the invention to provide an apparatus for carrying out a polymerisation process of such a kind.

The problem is solved by the subject-matter of the independent and dependent claims and of the description in conjunction with the Figures. The invention makes it possible to overcome the above-mentioned disadvantages of the prior art.

The invention accordingly relates to a polymerisation process in which vinyl-containing monomers, especially monomeric vinyl halides, are polymerised in a reaction mixture, at least one polymerisation product is separated

off from the reaction mixture, and the reaction mixture is then purified and used again. As a result of the process according to the invention, compared to the prior art, less fresh high-purity solvent, especially fresh fully
5 demineralised water, is required per tonne of polymer product produced, and consequently less waste and/or waste water is generated and as a result operation is especially economical and environmentally friendly.

- 10 Any known process for the polymerisation of vinyl-containing monomers in a reaction mixture can be used therein. In accordance with the invention, the expression "polymerisation" includes both homopolymerisation of monomers and also copolymerisation of two or more different
15 monomers.

- In accordance with the invention preference is given to separating off exactly one polymerisation product, which may also be a polymer mixture having a statistical
20 distribution, such as, for example, PVC.

- Preferably, the reaction mixture comprises, in addition to the monomers used and at least one solvent and also the products formed in the course of polymerisation, further
25 constituents and additives, preferably initiators, antifoams, neutralising agents, suspension agents, antioxidants etc.. In addition, the invention relates to an apparatus which allows the process according to the invention to be carried out.

30

The polymerisation of vinyl-containing monomers, vinyl halides and especially vinyl chloride is known *per se*. It will furthermore be known to the skilled person that the

recovered water produced in customary polymerisation processes cannot, because of the micropolymers present therein, be used again in a subsequent reaction, because those micropolymers act as polymerisation seeds and
5 irreparably impair the quality of the polymerisation product.

However, it has now been found, surprisingly, that by means of the process according to the invention products are
10 produced which have characteristics that are as good as those of products produced using customary processes whilst the amount of used solvent waste that is generated is substantially reduced in comparison with the customary production process. As a result it is possible both to
15 reduce advantageously the costs for the provision of fresh high-purity solvent and also the costs for the environmentally acceptable disposal of the used solvent waste generated and also to produce the polymer product in especially economical manner. Preferably, all the purified
20 reaction mixture is used again, although use of part thereof in combination with fresh solvent is also possible.

It has also been found, surprisingly, that, using the process of the invention, repeated production of
25 polymerisation product of a consistent quality is possible, in which case as a result of the recovery and re-use of the solvent-comprising reaction mixture the costs can be reduced for especially economical production of polymer products.

30

Furthermore, the consistent quality of the polymerisation products can be especially well controlled by the present invention. Preferably, vinyl chloride is used as monomeric

vinyl halide, in which case the polymer produced can consist of comprise, for example, 50 % to 100 % polyvinyl chloride. Also preferably, identical or different monomer units can be polymerised in accordance with the invention
5 to form a homo-, co- and/or ter-polymer etc.. Polymer products produced by the process according to the invention advantageously contain no impurities. As a result of selection of the filter medium having a separation limit of 10 - 1000 kDalton, very fine polymer particles are filtered
10 out of the polymerisation mixture before it is returned to the process. It is also possible in the method according to the invention for residual monomers to be returned, at least partially, to the polymerisation process so that the yield is increased, and degassing needs less outlay in its
15 performance or can be dispensed with entirely. As a result, the disposal of especially halogen-containing vinyl monomers is dispensed with partially or entirely.

In accordance with the invention, the polymerisation can be
20 carried out in the reaction mixture in solution or in dispersion, that is to say starting materials and/or products of the reaction can be present, independently of one another, dissolved in the solvent and/or in the form of solids or liquids dispersed therein. Preference is given to
25 carrying out the polymerisation reaction in the process according to the invention in an aqueous reaction mixture, and special preference is given to carrying out the polymerisation in the process according to the invention in an aqueous suspension. Special preference is given to using
30 the process according to the invention for the polymerisation of vinyl chloride to form PVC in aqueous suspension. In that case, the aqueous reaction mixture can, especially advantageously, be purified and used again

instead of fully demineralised water, without having to dispose of large amounts of waste water. Instead of fully demineralised water, the purified reaction mixture can be used again, entirely or partially, for the polymerisation of vinyl chloride.

The process of the invention can be carried out, for example, under a pressure that is higher than normal pressure, preferably under a pressure of from 0.3 to 2 MPa. Preferably, the polymerisation is carried out discontinuously.

Preferably, the reaction mixture is degassed after polymerisation and before separating off the at least one polymerisation product. The degassing can be carried out in any known manner; preferably, the reaction mixture is degassed using a distillation column. As a result of the degassing of the reaction mixture, unreacted starting materials (monomers) can be recovered, which can be returned to the process (to the reactor).

Preferably, the at least one polymerisation product is separated off by centrifuging the reaction mixture. In that case, any known centrifugation method can be used. Preferably, a solid bowl centrifuge or a screen centrifuge is used.

Preferably, the reaction mixture is purified by filtration, preferably by microfiltration, after separating off the at least one reaction product. Filtration or microfiltration as understood by the invention refers to filter media having a separation limit of 10 - 1000 kDalton and filtrate yields of > 99 %.

In accordance with the invention, a microfiltration module can be a module conventional in the technical field, comprising, for example, filter elements in the form of tubes, plates or other constructional forms. As filter material there can be used, for example, ceramic, sintered metal or metal mesh, preferably polymer-coated filter elements. In addition, in order to increase the filtration performance, any conventional filtration aids can be used such as, for example, cellulose or diatomaceous earth. Plastic materials such as, for example, PVC, are likewise suitable as filtration aids.

It has been found, surprisingly, that a reaction mixture, for example the aqueous reaction mixture obtained on centrifuging an aqueous PVC suspension, which has been purified by microfiltration by way of a microfiltration module can be used again for the polymerisation of vinyl chloride without the characteristics of the product being impaired.

Preferably, in the process according to the invention the solids separated off by filtration or microfiltration can be returned to the reaction mixture before separating off the at least one polymerisation product. Surprisingly, it has been found, in particular, that PVC solid particles separated off in the process according to the invention can be introduced back into the process, as a result of which the amount of solid waste is reduced.

30

The apparatus provided for carrying out the process according to the invention is a reaction vessel (reactor) (1) which is connected by way of a fluid

17/12
12

connection to an apparatus (5) for separating off a polymerisation product from the reaction mixture, the apparatus (5) for separating off a polymerisation product from the reaction mixture being connected by way of a further fluid connection to an apparatus (7) for purifying the reaction mixture, and the apparatus (7) for purifying the reaction mixture being connected by way of a further fluid connection to the reaction vessel (1). The apparatus (5) for separating off a polymerisation product is preferably a centrifuge. The apparatus (7) for purifying the reaction mixture is preferably a filtration apparatus, especially a microfiltration apparatus. Special preference is given to the microfiltration apparatus comprising filter elements in the form of plates or tubes.

15

The present invention overcomes the disadvantages of the prior art, especially in that, in comparison to the prior art, less fresh high-purity solvent, especially fresh fully demineralised water, is required per tonne of polymer product produced, less waste and/or waste water is consequently generated, and the solution according to the invention is, as a result, especially economical and environmentally friendly without the characteristics of the product being impaired. Also, the consistent quality of the polymerisation products can be especially well controlled by means of the present invention.

25

Description of the Figures

30

The invention is explained hereinbelow with reference to Figures showing preferred embodiments of the apparatus according to the invention. Components having the same

functions are referred to in the Figures by the same reference numerals.

Figure 1 shows a flow diagram of an embodiment of the apparatus according to the invention. After polymerisation, a reaction mixture 2 produced in the polymerisation reactor 1 is passed on to degassing 3. The degassed reaction mixture 4 is mechanically separated from a polymerisation product in a centrifuge 5. The reaction mixture 6 separated off is freed of solids 8 in a plate filter 7. The purified reaction mixture 9 is returned to the polymerisation reactor 1.

Figure 2 shows a flow diagram of a further embodiment of the apparatus according to the invention. After polymerisation, a reaction mixture 2 produced in the polymerisation reactor 1 is passed on to degassing 3. The degassed reaction mixture 4 is mechanically separated from a polymerisation product in a centrifuge 5. The reaction mixture 6 separated off is freed of solids 8 in a tube module filter 7. The purified reaction mixture 9 is returned to the polymerisation reactor 1.

Figure 3 shows a flow diagram of a further embodiment of the apparatus according to the invention. After polymerisation, a reaction mixture 2 produced in the polymerisation reactor 1 is passed on to degassing 3. The degassed reaction mixture 4 is mechanically separated from a polymerisation product in a centrifuge 5. The reaction mixture 6 separated off is freed of solids 8 in a plate filter 7. The purified reaction mixture 9 is returned to the polymerisation reactor 1. The solids 8 separated off

are passed on to the centrifuge 5 together with the degassed suspension 4.

Figure 4 shows a flow diagram of a conventional apparatus in which a reaction mixture 2 produced in a polymerisation reactor 1 using fresh fully demineralised water 12 is, after polymerisation, passed on to degassing 3. The degassed reaction mixture 4 is mechanically dewatered in a centrifuge 5 and a polymerisation product is separated off. The waste water 6 separated off is passed on to waste water treatment 11.

Examples

15

Comparison Example 1

S-PVC, K-value 70

Polymerisation of vinyl chloride was carried out at a temperature of 53°C using the conventional apparatus outlined in Figure 4. After degassing, the suspension produced was mechanically dewatered in a centrifuge and the polymerisation product was separated off. The powder characteristics of the polymerisation product are collated in Table 1.

Table 1: Powder characteristics of S-PVC, K-value 70

S-PVC, K-value 70	Unit	Comparison, using fully demineralised water
K-value	[-]	69.9
Bulk density	[g/l]	472
Porosity	[%]	30.6
Average particle diameter	[μ m]	127
Sieve residue >63	[%]	99.7
Sieve residue >125	[%]	65.9
Sieve residue >250	[%]	0.4
Measure of the width of particle distribution	[-]	2.33

Comparison Example 25 **S-PVC, K-value 68**

Polymerisation of vinyl chloride was carried out at a temperature of 53°C using the conventional apparatus outlined in Figure 4. After degassing, the suspension
10 produced was mechanically dewatered in a centrifuge and the polymerisation product was separated off. The powder characteristics of the polymerisation product are collated in Table 2.

Table 2: Powder characteristics of S-PVC, K-value 68

S-PVC, K-value 68	Unit	Comparison, using fully demineralised water
K-value	[-]	66.1
Bulk density	[g/l]	552
Porosity	[%]	21.6
Average particle diameter	[µm]	179.8
Sieve residue >63	[%]	100
Sieve residue >250	[%]	13.5
Sieve residue >355	[%]	0.5
Measure of the breadth of particle distribution	[-]	2.22

Example 1**5 S-PVC, K-value 70**

Polymerisation of vinyl chloride was carried out at a temperature of 53°C in an aqueous reaction mixture in a reactor, using the process of the invention outlined in Figure 1. After degassing, the reaction mixture produced was mechanically dewatered in a centrifuge and a polymerisation product was separated off. The reaction mixture emerging from the centrifuge was filtered over a conventional plate module. The solid filtered off was disposed of, and the filtered reaction mixture was returned to the reactor and used again for further polymerisation. The procedure was repeated several times for this PVC type. The quality of the filtered reaction mixture (Table 3) and the product quality (Table 4) changed only very slightly as a result of using the reaction mixture several times; in

particular, the powder characteristics of the product were not subject to any significant change.

Table 3: Test data of filtered reaction mixture

PVC type: S-PVC, K-value 70	Unit	Batch 1	Batch 2	Batch 3
Solids content before filtration	[mg/l]	150	140	130
Solids content after filtration	[mg/l]	<1	1.1	<1
Content of chloride ions	[mg/l]	29	30	32
Conductivity	[μ S/cm]	126	130	132
Surface tension	[m/m]	63.6	61.4	63

5

Table 4: Powder characteristics of S-PVC, K-value 70

S-PVC, K-value 70	Unit	Batch 1	Batch 2	Batch 3
K-value	[-]	70.1	69.9	69.4
Bulk density	[g/l]	472	480	473
Porosity	[%]	33.8	34.2	32.7
Average particle diameter	[μ m]	127	130	127.2
Sieve residue >63	[%]	99.7	99.2	99.7
Sieve residue >125	[%]	65.9	65.6	66.2
Sieve residue >250	[%]	0.4	0.4	0.3
Measure of the breadth of particle distribution	[-]	2.28	2.19	2.19

18
23
18

Example 2

S-PVC, K-value 68

Polymerisation of vinyl chloride was carried out at a
5 temperature of 53°C in an aqueous reaction mixture in a
reactor, using the process of the invention outlined in
Figure 1. After degassing, the reaction mixture produced
was mechanically dewatered in a centrifuge and a
polymerisation product was separated off. The reaction
10 mixture emerging from the centrifuge was filtered over a
conventional plate module. The solid filtered off was
disposed of, and the filtered reaction mixture was returned
to the reactor and used again for further polymerisation.
The procedure was repeated several times for this PVC type.
15 The quality of the filtered reaction mixture (Table 5) and
the product quality (Table 6) changed only very slightly as
a result of using the reaction mixture several times; in
particular, the powder characteristics of the product were
not subject to any significant change.

Table 5: Test data of filtered reaction mixture

PVC type: S-PVC, K-value 68	Unit	Batch 1	Batch 2	Batch 3
Solids content before filtration	[mg/l]	110	120	105
Solids content after filtration	[mg/l]	<1	<1	<1
Content of chloride ions	[mg/l]	23	25	26
Conductivity	[µs/cm]	126	129	130
Surface tension	[m/m]	62.6	63.4	62.8

19
24
49

Table 6: Powder characteristics of S-PVC, K-value 68

S-PVC, K-value 68	Unit	Batch 1	Batch 2	Batch 3
K-value	[-]	66.3	66.1	66.7
Bulk density	[g/l]	552	549	548
Porosity	[%]	21.7	21.6	21.3
Average particle diameter	[μ m]	179.8	178.3	179.6
Sieve residue >63	[%]	100	100	100
Sieve residue >250	[%]	13.5	15.4	17.3
Sieve residue >355	[%]	0.5	0.3	0.2
Measure of the breadth of particle distribution	[-]	2.22	2.18	2.26

5 **Example 3**

S-PVC, K-value 70

Polymerisation of vinyl chloride was carried out at a temperature of 53°C in an aqueous reaction mixture in a reactor, using the process of the invention outlined in Figure 2. After degassing, the reaction mixture produced was mechanically dewatered in a centrifuge and a polymerisation product was separated off. The reaction mixture emerging from the centrifuge was filtered over a conventional tube module. The solid filtered off was disposed of, and the filtered reaction mixture was returned to the reactor and used again for further polymerisation. The procedure was repeated several times for this PVC type. The quality of the filtered reaction mixture (Table 7) and the product quality (Table 8) changed only very slightly as a result of using the reaction mixture several times; in

20
25
20

particular, the powder characteristics of the product were not subject to any significant change.

Table 7: Test data of filtered waste water

PVC type: S-PVC, K-value 70	Unit	Batch 1	Batch 2	Batch 3
Solids content before filtration	[mg/l]	130	140	120
Solids content after filtration	[mg/l]	<1	<1	<1
Content of chloride ions	[mg/l]	28.2	31	32.5
Conductivity	[μs/cm]	128	129	131
Surface tension	[m/m]	61.6	61.9	62.2

5

Table 8: Powder characteristics of S-PVC, K-value 70

S-PVC, K-value 70	Unit	Batch 1	Batch 2	Batch 3
K-value	[-]	70.1	69.6	69.7
Bulk density	[g/l]	482	476	474
Porosity	[%]	32.8	33.2	31.7
Average particle diameter	[μm]	126	128	127.2
Sieve residue >63	[%]	99.9	99.8	99.7
Sieve residue >125	[%]	66.9	64.6	66.2
Sieve residue >250	[%]	0.3	0,4	0.3
Measure of the breadth of particle distribution	[-]	2.19	2.22	2.21

21
26
21

Example 4

S-PVC, K-value 70

Polymerisation of vinyl chloride was carried out at a
5 temperature of 53°C in an aqueous reaction mixture in a
reactor, using the process of the invention outlined in
Figure 3. After degassing, the reaction mixture produced
was mechanically dewatered in a centrifuge and a
polymerisation product was separated off. The reaction
10 mixture emerging from the centrifuge was filtered over a
conventional plate module. The solid filtered off was
disposed of, and the filtered reaction mixture was returned
to the reactor and used again for further polymerisation.
The procedure was repeated several times for this PVC type.
15 The quality of the filtered reaction mixture (Table 9) and
the product quality (Table 10) changed only very slightly
as a result of using the reaction mixture several times; in
particular, the powder characteristics of the product were
not subject to any significant change.

20

Table 9: Test data of filtered waste water

PVC type: S-PVC, K- value 70	Unit	Batch 1	Batch 2	Batch 3
Solids content before filtration	[mg/l]	130	160	140
Solids content after filtration	[mg/l]	<1	<1	<1
Content of chloride ions	[mg/l]	32	34	33
Conductivity	[µs/cm]	129	134	133
Surface tension	[m/m]	65.6	64.4	63.5

22
27
22

Table 10: Powder characteristics of S-PVC, K-value 70

S-PVC, K-value 70	Unit	Batch 1	Batch 2	Batch 3
K-value	[-]	69.7	69.8	69.5
Bulk density	[g/l]	475	472	471
Porosity	[%]	32.8	33.4	33.1
Average particle diameter	[µm]	122	124	125.2
Sieve residue >63	[%]	99.1	99.3	99.2
Sieve residue >125	[%]	64.9	64.6	65.2
Sieve residue >250	[%]	0.2	0,3	0.2
Measure of the breadth of particle distribution	[-]	2.31	2.35	2.29

From the Examples and Comparison Examples it can be seen
5 that, using the process according to the invention,
products of consistent quality can be produced without
fresh fully demineralised water being required for each
batch, as a result of which the production of PVC can be
carried out with less waste water and, as a result, in
10 especially economical and environmentally friendly manner
without the characteristics of the product being impaired.

Patent claims

1. Polymerisation process wherein vinyl-containing monomers are polymerised in a reaction mixture, at least one polymerisation product is separated off from the reaction mixture, and the reaction mixture is purified and used again.
2. Process according to claim 1, characterised in that monomeric vinyl halide is used as vinyl-containing monomer.
3. Process according to claim 1, characterised in that vinyl chloride is used as vinyl-containing monomer.
4. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the reaction mixture is an aqueous reaction mixture.
5. Process according to claim 4, characterised in that the aqueous reaction mixture is an aqueous suspension.
6. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the polymerisation is carried out discontinuously.
7. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the polymerisation is carried out at a pressure of from 0.3 to 2 MPa.
8. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the reaction mixture is degassed

29²⁹
24

after polymerisation and before separating off the at least one polymerisation product.

9. Process according to one of the preceding claims,
5 characterised in that the at least one polymerisation product is separated off by centrifuging the reaction mixture.
10. Process according to one of the preceding claims,
10 characterised in that the reaction mixture is purified by filtration after separating off the at least one polymerisation product.
11. Process according to one of the preceding claims,
15 characterised in that the reaction mixture is purified by microfiltration after separating off the polymerisation product.
12. Process according to one of claims 10 or 11,
20 characterised in that the solids separated off by filtration or microfiltration are returned to the reaction mixture before separating off the at least one polymerisation product.
- 25 13. Apparatus for carrying out the process according to one of claims 1 to 12, wherein a reaction vessel (1) is connected by way of a fluid connection to an apparatus (5) for separating off a polymerisation product from the reaction mixture, the apparatus (5)
30 for separating off a polymerisation product from the reaction mixture is connected by way of a further fluid connection to an apparatus (7) for purifying the reaction mixture, and the apparatus (7) for purifying

the reaction mixture is connected by way of a further fluid connection to the reaction vessel (1).

14. Apparatus according to claim 13, characterised in that
5 between the reaction vessel (1) and the apparatus (5) for separating off a polymerisation product there is arranged an apparatus (3) for degassing the reaction mixture, which is connected to the reaction vessel (1) and to the apparatus by way of respective fluid
10 connections.
15. Apparatus according to one of claims 13 or 14, characterised in that the apparatus (5) for separating off a polymerisation product is a centrifuge.
15
16. Apparatus according to one of claims 13 to 15, characterised in that the apparatus (7) for purifying the reaction mixture is a filtration apparatus.
- 20 17. Apparatus according to one of claims 13 to 15, characterised in that the apparatus (7) for purifying the reaction mixture is a microfiltration apparatus.
- 25 18. Apparatus according to claim 17, characterised in that the microfiltration apparatus comprises filter elements in the form of plates or tubes.

30
35
30**PROCESO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS QUE CONTIENEN****VINILO****Descripción**

5

La invención se relaciona con un proceso para la polimerización de monómeros que contienen vinilo tal como, por ejemplo, haluros de vinilo, en una mezcla de reacción, en la cual se genera menos desperdicio.

- 10 La polimerización de los monómeros que contienen vinilo, tal como, por ejemplo, cloruro de vinilo a cloruro de polivinilo (PVC), se lleva a cabo usualmente de manera discontinua, utilizando el proceso de suspensión, en agua completamente desmineralizada, como se describió, por ejemplo, en la Revisión del progreso Técnico para la producción de PVC, Progress in Polymer Science 27 (2002),
- 15 ELSEVIER, página 2070/2071 y Harold Sarvetnick, Polyvinyl Chloride, página 42/43, van Nostrand Reinold Company, New York 1969 y Encyclopedia of PVC, Vol 1 página 74 , Nass/Heiberger, Marcel Dekker, New York 1986 y <http://www.solvin.com/production/producti.htm>. La suspensión producida de esta manera típicamente tiene un contenido de sólidos desde 25 a 40%. Usualmente la
- 20 suspensión de PVC es, después de desgasificación, se deseca en un decantador, luego de lo cual el contenido de humedad residual para el producto PVC cae de 10 a 30%. La mezcla de reacción decantada típicamente tiene un contenido de sólidos desde 50 a 250 mg/l y es usualmente, después de la separación preliminar, enviada a una planta de purificación biológica en la forma de agua de
- 25 desperdicio. La cantidad de agua de desperdicio está, dependiendo del tipo de PVC producido, entre 2.3 y 3.0 m³ por tonelada de PVC.

3631
31

Es bien conocido en el campo técnico que, en la polimerización de monómeros que contienen vinilo tal como, por ejemplo, cloruro de vinilo, utilizando el proceso de suspensión, la calidad del producto del PVC producido se afecta de manera adversa por las impurezas. Por esta razón, únicamente solventes de alta pureza son utilizados para la mezcla de reacción en los procesos de polimerización discontinuos acostumbrados hoy; por ejemplo, agua fresca completamente desmineralizada utilizada como solvente en la polimerización de cloruro de vinilo a PVC. Además de los costos asociados con el suministro de solventes frescos altamente puros tales como, por ejemplo, agua fresca completamente desmineralizada, los costos asociados entonces con los desechos ambientalmente aceptables del solvente utilizado o del agua de desperdicio también tienen un efecto desventajoso sobre la economía del proceso.

Es de acuerdo con esto un problema de la presente invención hacer disponible un proceso para la polimerización de monómeros que contienen vinilo por medio de cuyo proceso se evitan las desventajas de la técnica anterior. También un problema de la invención es suministrar un aparato para llevar a cabo un proceso de polimerización de tal clase.

El problema a solucionar.

El problema se resuelve por medio de la materia objeto de las reivindicaciones independientes y dependientes y de la descripción en conjunto con las Figuras. La invención hace posible solucionar las desventajas anteriormente mencionadas de la técnica anterior.

La invención de acuerdo con esto se relaciona con un proceso de polimerización en el cual los monómeros que contienen vinilo, especialmente los haluros de vinilo monoméricos, se polimerizan en una mezcla de reacción, al menos se separa un

32
37
32

producto de polimerización de la mezcla de reacción, y la mezcla de reacción se purifica entonces y se utiliza de nuevo. Como resultado del proceso de acuerdo con la invención, comparado con la técnica anterior, menos solvente fresco de alta pureza, especialmente agua fresca completamente desmineralizada, se requiere por tonelada de producto de polímero producido, y consecuentemente menos desperdicio y/o agua de desperdicio se genera y como una operación resultado es especialmente económica y ambientalmente amigable.

Cualquier proceso conocido para la polimerización de monómeros que contienen vinilo en una mezcla de reacción se puede utilizar aquí. De acuerdo con la invención, la expresión "polimerización" incluye tanto homopolimerización de monómeros como también copolimerización de dos o más diferentes monómeros.

De acuerdo con la invención se le da preferencia a separar exactamente un producto de polimerización, el cual también puede ser una mezcla de polímero que tiene una distribución estadística, tal como, por ejemplo, PVC.

Preferiblemente, la mezcla de reacción comprende, además de los monómeros utilizados y al menos un solvente y también los productos formados en el curso de la polimerización, además los constituyentes y aditivos, preferiblemente iniciadores, antiespumas, agentes neutralizantes, agentes de suspensión, antioxidantes, etc. Además, la invención se relaciona con un aparato que permite que el proceso de acuerdo con la invención sea llevado a cabo.

La polimerización de los monómeros que contienen vinilo, los haluros de vinilo, y especialmente el cloruro de vinilo es conocido *per se*. Será adicionalmente conocido por la persona experta que el agua recuperada producida en los

33

procesos de polimerización de costumbre no puede, en razón de los micropolímeros presentes allí ser utilizada de nuevo en una reacción subsecuente, en razón que estos micropolímeros actúan como semillas de polimerización y dañan de manera irreparable la calidad del producto de polimerización.

5

Sin embargo, se ha encontrado de manera sorprendente, que por medio del proceso de acuerdo con los productos de la invención se hacen productos que tienen características que son tan buenas, como las de aquellos productos elaborados utilizando los procesos de costumbre mientras que la cantidad de desperdicio de solvente utilizado que es generada se reduce de manera sustancial en comparación con los procesos de producción de costumbre. Como resultado es posible reducir ventajosamente los costos para el suministro de solvente fresco de alta pureza y también los costos para los desechos ambientalmente aceptables del desperdicio de solvente utilizado generado y también producir el producto de polímero de manera especialmente económica. De manera preferible, toda la mezcla de reacción purificada se utiliza de nuevo, aunque el uso de parte de esta en combinación con el solvente fresco también es posible.

Se ha encontrado también, de manera sorprendente, que, utilizando el proceso de la invención, es posible la producción repetida del producto de polimerización de una calidad consistente, en cuyo caso como resultado de la recuperación y la reutilización de la mezcla de reacción que comprende el solvente se pueden reducir los costos para la producción especialmente económica de los productos de polímero.

25

Adicionalmente, la calidad consistente de los productos de polimerización puede ser especialmente bien controlada por medio de la presente invención.

34
39
34

Preferiblemente, el cloruro de vinilo se utiliza como haluro de vinilo monomérico en cuyo caso el polímero producido puede consistir o comprender, por ejemplo, 50% a 100% de cloruro de polivinilo. También, preferiblemente, unidades de monómero idénticas o diferentes se pueden polimerizar de acuerdo con la invención para
5 formar homo-, co- y/o ter-polímero etc. Los productos de polímero producidos por medio del proceso de acuerdo con la invención no contienen ventajosamente impurezas. Como resultado de la selección del medio de filtro que tiene un límite de separación de 10-1000 kDalton, partículas de polímero muy finas se filtran de la
mezcla de polimerización antes de que esta sea regresada al proceso. También es
10 posible en el método de acuerdo con la invención que sean regresados los monómeros residuales, al menos parcialmente, al proceso de polimerización de tal forma que se incrementa el rendimiento, y la desgasificación necesite menos gasto de su desempeño o se pueda dispensar en su totalidad. Como resultado, el desecho de los monómeros de vinilo que contienen especialmente halógeno se
15 dispensa parcial o completamente.

De acuerdo con la invención, la polimerización se puede llevar a cabo en la mezcla de reacción en solución o en dispersión, es decir los materiales de partida y/o los productos de la reacción pueden estar presentes, independientemente uno
20 del otro, disueltos en el solvente y/o en la forma de sólidos o líquidos dispersados allí. Se le da preferencia a llevar a cabo la reacción de polimerización en el proceso de acuerdo con la invención en una mezcla de reacción acuosa, y se le da especial preferencia a llevar a cabo la polimerización en el proceso de acuerdo con la invención en una suspensión acuosa. Se le da especial preferencia a utilizar
25 el proceso de acuerdo con la invención para la polimerización de cloruro de vinilo para formar PVC en suspensión acuosa. En ese caso, la mezcla de reacción acuosa puede, especialmente de manera ventajosa, ser purificada y utilizada de

3-
40
35

nuevo en lugar de agua completamente desmineralizada, sin tener que desechar grandes cantidades de agua de desperdicio. En lugar de agua completamente desmineralizada, la mezcla de reacción purificada se puede utilizar de nuevo, completa o parcialmente, para la polimerización de cloruro de vinilo.

5

El proceso de la invención se puede llevar a cabo, por ejemplo, bajo una presión que es mayor que la presión normal, preferiblemente bajo una presión desde 0.3 a 2 MPa. Preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo de manera discontinua.

0.101325 Pa = 760 mm

- 10 Preferiblemente, la mezcla de reacción se desgasifica después de la polimerización y antes de separar el al menos un producto de polimerización. La desgasificación se puede llevar a cabo de cualquier manera conocida; preferiblemente, la mezcla de reacción se desgasifica utilizando una columna de destilación. Como resultados de la desgasificación de la mezcla de reacción, los
- 15 materiales de partida que no reaccionaron (monómeros) se pueden recuperar los cuales se pueden regresar al proceso (al reactor).

- De manera preferible, el al menos un producto de polimerización se separa mediante centrifugación de la mezcla de reacción. En ese caso, cualquier método
- 20 de centrifugación conocido se puede utilizar. De manera preferible, se utilizan una centrifuga de tazón sólido o una centrifuga de selección.

- Preferiblemente, la mezcla de reacción se purifica mediante filtración, preferiblemente mediante microfiltración, después de separar en al menos un
- 25 producto de reacción. La filtración o la microfiltración como se entiende en la invención se refiere a un medio de filtro que tiene un límite de separación de 10-1000 kDalton y rendimientos de filtrado mayores de 99%.

n35.1

36
44
36

De acuerdo con la invención, un módulo de microfiltración puede ser un módulo convencional en el campo técnico, que comprende, por ejemplo elementos de filtro en la forma de tubos, placas u otras formas de construcción. Como material de filtro se puede utilizar, por ejemplo, cerámica, metal sinterizado o malla de metal, preferiblemente elementos de filtro recubiertos con polímero. Además, con el fin de incrementar el desempeño de la filtración, se puede utilizar cualquier ayuda de filtración convencional tal como, por ejemplo, celulosa o tierra de diatomáceas. Los materiales plásticos tal como, por ejemplo, PVC son similarmente adecuados como ayudas de filtración.

not a filter

Se ha encontrado, de manera sorprendente, que la mezcla de reacción, por ejemplo la mezcla de reacción acuosa obtenida al centrifugar una suspensión de PVC acuosa, que se ha purificado mediante microfiltración por vía de un módulo de microfiltración se puede utilizar de nuevo para la polimerización de cloruro de vinilo sin que las características del producto sean dañadas.

Preferiblemente, en el proceso de acuerdo con la invención los sólidos separados mediante filtración y microfiltración se pueden regresar a la mezcla de reacción antes de separar el al menos un producto de polimerización. De manera sorprendente, se ha encontrado, en particular, que las partículas sólidas de PVC separadas en el proceso de acuerdo con la invención se pueden introducir de regreso al proceso, como resultado de lo cual la cantidad de sólido o desperdicio se reduce.

also made into...

25

El aparato suministrado para llevar a cabo el proceso de acuerdo con la invención es un recipiente de reacción (reactor) (1) que está conectado por vía de una

↓

37 37 42

conexión de fluido a un aparato (5) para separar un producto de polimerización desde la mezcla de reacción, el aparato (5) para separar el producto de polimerización desde la mezcla de reacción está conectado por vía de una conexión de fluido adicional a un aparato (7) para purificar la mezcla de reacción, y
5 el aparato (7) para purificar la mezcla de reacción está conectado por vía de una conexión de fluido adicional al recipiente de reacción (1). El aparato (5) para separar un producto de polimerización es preferiblemente una centrifuga. El aparato (7) para purificar la mezcla de reacción es preferiblemente un aparato de filtración, especialmente un aparato de microfiltración. Se le da especial
10 preferencia al aparato de microfiltración que comprende elementos de filtro en la forma de placas o tubos.

La presente invención soluciona las desventajas de la técnica anterior, especialmente porque en comparación con la técnica anterior, se requiere menos
15 solvente fresco de alta pureza, especialmente agua fresca completamente desmineralizada, por tonelada de producto de polímero producido, menos desperdicio y/o agua de desperdicio se genera consecuentemente, y la solución de acuerdo con la invención es, como resultado, especialmente económica y ambientalmente amigable sin que se afecte las características del producto.
20 También, la calidad consistente de los productos de polimerización puede especialmente ser bien controlada por medio de la presente invención.

Descripción de las Figuras

25 La invención se explica a continuación con referencia a las Figuras que muestran las modalidades preferidas del aparato de acuerdo con la invención. Los

38 43
38

componentes que tienen las mismas funciones a las que se refieren a las Figuras por medio de los mismos numerales de referencia.

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de una modalidad del aparato de acuerdo con la invención. Después de la polimerización, una mezcla de reacción 2 producida en el reactor de polimerización 1 es pasada a la desgasificación 3. La mezcla de reacción desgasificada 4 es separada mecánicamente de un producto de polimerización en una centrifuga 5. La mezcla de reacción 6 separada es liberada de sólidos 8 en un filtro de placa 7. La mezcla de reacción purificada 9 es regresada al reactor de polimerización 1.

La Figura 2 muestra un diagrama de flujo de una modalidad adicional del aparato de acuerdo con la invención. Después de la polimerización, una mezcla de reacción 2 producida en el reactor de polimerización 1 es pasada a la desgasificación 3. La mezcla de reacción desgasificada 4 es separada mecánicamente del producto de polimerización en una centrifuga 5. La mezcla de reacción 6 separada es liberada de los sólidos 8 en un filtro de módulo de tubo 7. La mezcla de reacción purificada 9 es regresada al reactor de polimerización 1.

La Figura 3 muestra un diagrama de flujo de una modalidad adicional del aparato de acuerdo con la invención. Después de la polimerización, se produce una mezcla de reacción 2 producida en el reactor de polimerización 1 es pasada a la desgasificación 3. La mezcla de reacción desgasificada 4 es separada mecánicamente del producto de polimerización en una centrifuga 5. La mezcla de reacción 6 separada es liberada de sólidos 8 en un filtro de placa 7. La mezcla de reacción purificada 9 es regresada al reactor de polimerización 1. Los sólidos 8 separados son pasados a la centrifuga 5 junto con la suspensión desgasificada 4.

39
44
39

La Figura 4 muestra un diagrama de flujo de un aparato convencional en el cual se produce una mezcla de reacción 2, en un reactor de polimerización 1 utilizando agua fresca completamente desmineralizada 12 es, después de la polimerización, pasada a desgasificación 3. La mezcla de reacción desgasificada 4 es desecada mecánicamente en una centrifuga 5 y el producto de polimerización es separado. El agua de desperdicio 6 separada es pasada a un tratamiento con agua de desperdicio 11.

10 Ejemplos

Ejemplo de Comparación 1

S-PVC, valor K 70

15

Se lleva a cabo la polimerización del cloruro de vinilo a una temperatura de 53° C utilizando el aparato convencional bosquejado en la Figura 4. Después de desgasificación, la suspensión producida se deseca mecánicamente en una centrifuga y el producto de polimerización se separa. Las características del polvo del producto de polimerización se comparan en la Tabla 1.

20

Tabla 1: Características del polvo de S-PVC, valor K 70

suspensión
es una comercial
43-91
↑K ⇒ ↑ dispersión
inherente
(PM)

S-PVC, valor K 70	Unidad	Comparación utilizando agua completamente desmineralizada
Valor K	[-]	69.9
Densidad de masa	[g/l]	472

40
98
40

Porosidad	[%]	30.6
Diámetro de partícula promedio	[µm]	127
Residuo de tamiz>63	[%]	99.7
Residuo de tamiz>125	[%]	65.9
Residuo de tamiz>250	[%]	0.4
Medición del ancho de distribución de partícula	[-]	2.33

Ejemplo de Comparación 2

S-PVC, valor K 68

5 La polimerización del cloruro de vinilo se lleva a cabo a una temperatura de 53° C utilizando el aparato convencional bosquejado en la Figura 4. Después de desgasificar, la suspensión producida se deseca mecánicamente en una centrifuga y el producto de polimerización se separa. Las características del polvo del producto de polimerización se comparan en la Tabla 2.

10

Tabla 2: Características del polvo de S-PVC, valor K 68

S-PVC, valor K 68	Unidad	Comparación utilizando agua completamente desmineralizada
Valor K	[-]	66.1
Densidad de masa	[g/l]	552
Porosidad	[%]	21.6
Diámetro de partícula promedio	[µm]	179.8
Residuo de tamiz>63	[%]	100
Residuo de tamiz>250	[%]	13.5
Residuo de tamiz>355	[%]	0.5
Medición del ancho de distribución de partícula	[-]	2.22

41
41

Ejemplo 1

S-PVC, valor K 70

Se lleva a cabo la polimerización de cloruro de vinilo a una temperatura de 53° C

5 en una mezcla de reacción acuosa en un reactor, utilizando el proceso de la invención bosquejado en la Figura 1. Después de desgasificación, la mezcla de reacción producida se deseca mecánicamente en una centrifuga y se separa un producto de polimerización. La mezcla de reacción que surge de la centrifuga se filtra sobre un módulo de placa convencional. El sólido filtrado se dispone, y la

10 mezcla de reacción filtrada se regresa al reactor y se utiliza de nuevo para polimerización adicional. El procedimiento se repite varias veces para este tipo de PVC. La calidad de la mezcla de reacción filtrada (Tabla 3) y la calidad del producto (Tabla 4) cambia solo muy ligeramente como un resultado de la utilización de la mezcla de reacción varias veces; en particular, las características

15 del polvo del producto no se someten a ningún cambio significativo.

Tabla 3: Datos de ensayo de la mezcla de reacción filtrada

Tipo PVC: S-PVC, valor K 70	Unidad	Tanda 1	Tanda 2	Tanda 3
Contenido de sólidos antes de filtración	[mg/l]	150	140	130
Contenido de sólidos después de filtración	[mg/l]	<1	1.1	<1
Contenido de iones de cloruro	[mg/l]	29	30	32
Conductividad	[µs/cm]	126	130	132
Tensión superficial	[m/m]	63.6	61.4	63

Tabla 4: Características del polvo de S-PVC, valor K 70

S-PVC, Valor K 70	Unidad	Tanda 1	Tanda 2	Tanda 3
Valor K	[-]	70.1	69.9	69.4
Densidad de masa	[g/l]	472	480	473

42
44
42

Porosidad	[%]	33.8	34.2	32.7
Diámetro promedio de partícula	[µm]	127	130	127.2
Residuo de tamiz>63	[%]	99.7	99,2	99.7
Residuo de tamiz>125	[%]	65.9	65.6	66.2
Residuo de tamiz>250	[%]	0.4	0.4	0.3
Medición del ancho de distribución de partícula	[-]	2.28	2.19	2.19

Ejemplo 2

S-PVC, valor K 68

- 5 Se lleva a cabo la polimerización de cloruro de vinilo a una temperatura de 53° C en una mezcla de reacción acuosa en un reactor, utilizando el proceso de la invención bosquejado en la Figura 1. Después de desgasificación, la mezcla de reacción producida se deseca mecánicamente en una centrifuga y se separa un producto de polimerización. La mezcla de reacción que surge de la centrifuga se
- 10 filtra sobre un módulo de placa convencional. El sólido filtrado se dispone, y la mezcla de reacción filtrada se regresa al reactor y se utiliza de nuevo para polimerización adicional. El procedimiento se repite varias veces para este tipo de PVC. La calidad de la mezcla de reacción filtrada (Tabla 5) y la calidad del producto (Tabla 6) cambia solo muy ligeramente como un resultado de la
- 15 utilización de la mezcla de reacción varias veces; en particular, las características del polvo del producto no se someten a ningún cambio significativo.

Tabla 5: Datos de ensayo de la mezcla de reacción filtrada

Tipo PVC: S-PVC, valor K 68	Unidad	Tanda 1	Tanda 2	Tanda 3
Contenido de sólidos antes de filtración	[mg/l]	110	120	105
Contenido de sólidos después de filtración	[mg/l]	<1	<1	<1

43
48
43

Contenido de iones de cloruro	[mg/l]	23	25	26
Conductividad	[μs/cm]	26	129	130
Tensión superficial	[m/m]	62.6	63.4	62.8

Tabla 6: Características del polvo de S-PVC, valor K 68

S-PVC, Valor K 68	Unidad	Tanda 1	Tanda 2	Tanda 3
Valor K	[-]	66.3	66.1	66.7
Densidad de masa	[g/l]	552	549	548
Porosidad	[%]	21.7	21. 6	21.3
Diámetro promedio de partícula	[μm]	179.8	178.3	179.6
Residuo de tamiz>63	[%]	100	100	100
Residuo de tamiz>125	[%]	13.5	15.4	17.3
Residuo de tamiz>250	[%]	0.5	0.3	0.2
Medición del ancho de distribución de partícula	[-]	2.22	2.18	2.26

Ejemplo 3

5 **S-PVC, valor K 70**

Se lleva a cabo la polimerización de cloruro de vinilo a una temperatura de 53° C en una mezcla de reacción acuosa en un reactor, utilizando el proceso de la invención bosquejado en la Figura 2. Después de desgasificación, la mezcla de reacción producida se deseca mecánicamente en una centrifuga y se separa un producto de polimerización. La mezcla de reacción que surge de la centrifuga se filtra sobre un módulo de tubo convencional. El sólido filtrado se dispone, y la mezcla de reacción filtrada se regresa al reactor y se utiliza de nuevo para polimerización adicional. El procedimiento se repite varias veces para este tipo de PVC. La calidad de la mezcla de reacción filtrada (Tabla 7) y la calidad del producto (Tabla 8) solo cambia muy ligeramente como un resultado de utilizar la

44
49
44

mezcla de reacción varias veces; en particular, las características del polvo del producto no se someten a ningún cambio significativo.

Tabla 7: Datos de ensayo de agua de desperdicio filtrada

Tipo PVC: S-PVC, valor K 70	Unidad	Tanda 1	Tanda 2	Tanda 3
Contenido de sólidos antes de filtración	[mg/l]	130	140	120
Contenido de sólidos después de filtración	[mg/l]	<1	<1	<1
Contenido de iones de cloruro	[mg/l]	28.2	31	32.5
Conductividad	[µs/cm]	128	129	131
Tensión superficial	[m/m]	61.6	61.9	62.2

5

Tabla 8; Características del polvo de S-PVC/ valor K 70

S-PVC, Valor K 70	Unidad	Tanda 1	Tanda 2	Tanda 3
Valor K	[-]	70.1	69.6	69.7
Densidad de masa	[g/l]	482	476	474
Porosidad	[%]	32.8	33.2	31.7
Diámetro promedio de partícula	[µm]	126	128	127.2
Residuo de tamiz>63	[%]	99.9	99.8	99.7
Residuo de tamiz>125	[%]	66.9	64.6	66.2
Residuo de tamiz>250	[%]	0.3	0,4	0.3
Medición del ancho de distribución de partícula	[-]	2.19	2.22	2.21

Ejemplo 4

S-PVC, valor K 70

10

Se lleva a cabo la polimerización del cloruro de vinilo a una temperatura de 53° C en una mezcla de reacción acuosa en un reactor, utilizando el proceso de la invención bosquejado en la Figura 3. Después de desgasificación, la mezcla de

43
80
45

reacción producida se deseca mecánicamente en una centrifuga y se separa un producto de polimerización. La mezcla de reacción que surge de la centrifuga se filtra sobre un módulo de placa convencional. El sólido filtrado se dispone, y la mezcla de reacción filtrada se regresa al reactor y se utiliza de nuevo para polimerización adicional. El procedimiento se repite varias veces para este tipo de PVC. La calidad de la mezcla de reacción filtrada (Tabla 9) y la calidad del producto (Tabla 10) cambia solo muy ligeramente como un resultado de la utilización de la mezcla de reacción varias veces; en particular, las características del polvo del producto no se someten a ningún cambio significativo.

10

Tabla 9: Datos de ensayo de agua de desperdicio filtrada

Tipo PVC: S-PVC, valor K 70	Unidad	Tanda 1	Tanda 2	Tanda 3
Contenido de sólidos antes de filtración	[mg/l]	130	160	140
Contenido de sólidos después de filtración	[mg/l]	<1	<1	<1
Contenido de iones de cloruro	[mg/l]	32	34	33
Conductividad	[μs/cm]	129	134	133
Tensión superficial	[m/m]	65.6	64.4	63.5

Tabla 10; Características del polvo de S-PVC1 valor K 70

S-PVC, Valor K 70	Unidad	Tanda 1	Tanda 2	Tanda 3
Valor K	[-]	69.7	69.8	69.5
Densidad de masa	[g/l]	1475	472	471
Porosidad	[%]	32.8	33.4	33.1
Diámetro promedio de partícula	[μm]	122	124	125.2
Residuo de tamiz>63	[%]	99.1	99.3	99.2
Residuo de tamiz>125	[%]	64.9	64.6	65.2
Residuo de tamiz>250	[%]	0.2	0,3	0.2
Medición del ancho de distribución de partícula	[-]	2.31	2.35	2.29

+

43
83
48**REIVINDICACIONES DE PATENTE**

1. Proceso de polimerización en donde los monómeros que contienen vinilo se polimerizan en una mezcla de reacción, al menos se separa un producto de polimerización de la mezcla de reacción, y la mezcla de reacción se purifica y se utiliza de nuevo.
5
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado en que el haluro de vinilo monomérico se utiliza como monómero que contiene vinilo.
10
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado en que el cloruro de vinilo se utiliza como monómero que contiene vinilo.
4. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la mezcla de reacción es una mezcla de reacción acuosa.
15
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado en que la mezcla de reacción acuosa es una suspensión acuosa.
20
6. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la polimerización se lleva a cabo de forma discontinua.
- 25 7. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la polimerización se lleva a cabo a una presión de 0.3 a 2 MPa.

49
84
49

- 5 8. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la mezcla de reacción se desgasifica después de polimerización y antes de separarla de al menos un producto de polimerización.
- 10 9. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que al menos un producto de polimerización se separa al centrifugar la mezcla de reacción.
- 10 10. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la mezcla de reacción se purifica por filtración después de separación de al menos un producto de polimerización.
- 15 11. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la mezcla de reacción se purifica por microfiltración después de separación del producto de polimerización.
- 20 12. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 o 11, caracterizado en que los sólidos separados por filtración o microfiltración se regresan a la mezcla de reacción antes de separar al menos un producto de polimerización.
- 25 13. Aparato para llevar a cabo el proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en donde un recipiente de reacción (1) se conecta por vía de una conexión fluida a un aparato (5) para separación de un producto de polimerización de la mezcla de reacción, el aparato (5) para

30
SS
SO

separación de un producto de polimerización de la mezcla de reacción se conecta por vía de una conexión fluida adicional a un aparato (7) para purificar la mezcla de reacción, y el aparato (7) para purificar la mezcla de reacción se conecta por vía de una conexión fluida adicional al recipiente de reacción (1).

14. Aparato de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado en que entre el recipiente de reacción (1) y el aparato (5) para separación de un producto de polimerización hay dispuesto un aparato (3) para desgasificar la mezcla de reacción, que se conecta al recipiente de reacción (1) y al aparato por vía de conexiones fluidas respectivas.

15. Aparato de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 o 14, caracterizado en que el aparato (5) para separación de un producto de polimerización es una centrifuga.

16. Aparato de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado en que el aparato (7) para purificar la mezcla de reacción es un aparato de filtración.

17. Aparato de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado en que el aparato (7) para purificar la mezcla de reacción es un aparato de microfiltración.

18. Aparato de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado en que el aparato de microfiltración comprende elementos de filtro en la forma de placas o tubos.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/000687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F2/01 C08J11/02
ADD. C08F2/18 C08F14/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, IBM-TDB, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 849 120 A (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 21 September 1960 (1960-09-21) page 1, line 115 - line 119; figure 2	1-18
X	US 2002/193455 A1 (SASABE MASAZUMI ET AL) 19 December 2002 (2002-12-19) paragraphs [0150], [0151], [0300]	1-18
X	US 6 395 793 B1 (KADONAGA KENJI ET AL) 28 May 2002 (2002-05-28) column 4, line 50 - line 65 column 7, line 25 - line 33; examples 1-4	1-18
X	US 2 482 056 A (ELWELL WILLIAM E ET AL) 13 September 1949 (1949-09-13) column 5, line 66 - column 6, line 25 column 8, line 7 - line 14 column 11, line 42 - line 57; figures II, III	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the International filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

25 April 2006

Date of mailing of the international search report

04/05/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gold, J

56
65
86

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

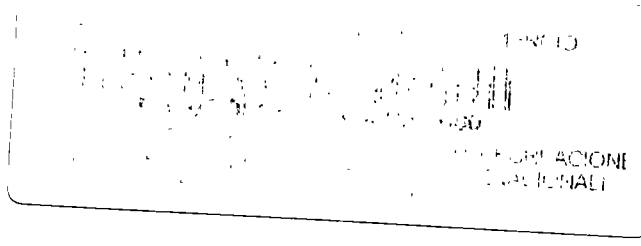
Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/000687

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 849120	A	21-09-1960	NONE	
US 2002193455	A1	19-12-2002	AU 1736501 A EP 1242225 A2 WO 0141992 A2	18-06-2001 25-09-2002 14-06-2001
US 6395793	B1	28-05-2002	AU 1412501 A WO 0136493 A1 JP 2003517508 T	30-05-2001 25-05-2001 27-05-2003
US 2482056	A	13-09-1949	NONE	

57
63
58



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 61,640
FECHA : JULIO 31 DE 2007

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	63769915	31/07/2007	55,200,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
		TOTAL :	\$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

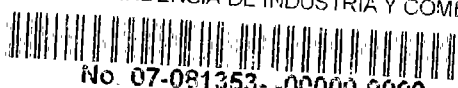
RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

010 10993-841-0015

54
38

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-081353-00000-0000

Fecha 2008-05-08 10:00:00

Trámite de Registro de Invención

Trámite de Registro de Modelo de Utilidad

Trámite de Registro de Diseño Industrial

Trámite de Registro de Esquema de Trazado

cio
CIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☒ INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐ INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐ INCOMPLETA ☐

Firma Responsable _____

Fecha 29 mayo 08/07

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

60
39

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO

REFERENCIA	Radicación No.	7 81353
	Solicitud internacional	PCT/EP2006/000687
	Fecha inicio fase nacional	09/09/2007
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

011356

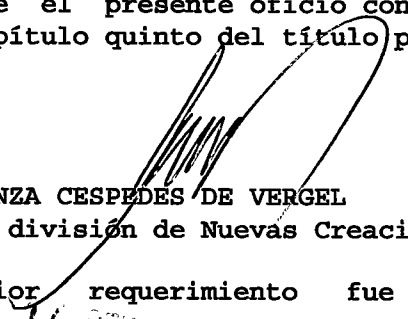
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, deben legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil.

2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 14 SEP 2020
jfernand

[Handwritten signature]

SECRET
DEPARTMENT OF DEFENSE
OFFICE OF THE SECRETARY

1

SECRET

100-100000

100-100000

100-100000

011350

TO: THE SECRETARY, DEPARTMENT OF DEFENSE
FROM: THE SECRETARY, DEPARTMENT OF DEFENSE
SUBJECT: [Illegible]

1. [Illegible]

2. [Illegible]

3. [Illegible]

4. [Illegible]

5. [Illegible]

6. [Illegible]

7. [Illegible]

8. [Illegible]

9. [Illegible]