

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 044**

51 Int. Cl.:

**C08F 218/08** (2006.01)

**C08F 220/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2011 E 11808485 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2015 EP 2655447**

54 Título: **Copolímeros de alcohol polivinílico/acrilato de alquilo solubles en agua fría y películas de los mismos**

30 Prioridad:

**22.12.2010 US 201061459979 P**

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

**14.08.2015**

73 Titular/es:

**SEKISUI SPECIALTY CHEMICALS AMERICA, LLC  
(100.0%)**

**1603 West LBJ Highway  
Dallas, TX 75234, US**

72 Inventor/es:

**VICARI, RICHARD y  
HANN, BRET**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 543 044 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Copolímeros de alcohol polivinílico/acrilato de alquilo solubles en agua fría y películas de los mismos.

### Reivindicación para prioridad

5 Esta solicitud de patente no provisional reivindica el beneficio de la fecha de presentación de la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. N° de Serie 61/459.979, titulada "Process for Forming Polyvinyl Alcohol With Improved Aqueous Solubility", presentada el 22 de diciembre de 2.010. La prioridad de la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. N° de Serie 61/459.979 se reivindica por este medio y se incorpora la descripción de la misma en esta solicitud como referencia.

### Campo técnico

10 La presente invención se refiere en general a polímeros y artículos de alcohol polivinílico (PVOH) solubles en agua, especialmente películas para envasado y para encapsulación de productos de materiales en forma de partículas. Los copolímeros de PVOH/ Acrilato de Alquilo, solubles en agua fría, de la invención presentan una distribución sustancialmente aleatoria de monómeros que se refleja en su solubilidad en agua fría y cromatogramas de GPEC (por sus siglas en inglés).

### 15 Antecedentes

El alcohol polivinílico (PVOH) es una resina sintética preparada en general por la alcoholisis, normalmente denominada hidrólisis o saponificación, de poli(acetato de vinilo). El PVOH completamente hidrolizado, donde prácticamente todos los grupos acetato se han convertido en grupos alcohol, es un polímero altamente cristalino, unido fuertemente mediante enlaces de hidrógeno, que sólo se disuelve en agua caliente - mayor que 20 aproximadamente, 140° F (60° C.). Si se permite que quede un número suficiente de grupos acetato después de la hidrólisis de poli(acetato de vinilo), entonces el polímero de PVOH es conocido como parcialmente hidrolizado, está unido más débilmente por enlaces de hidrógeno y es menos cristalino y es soluble en agua fría - menor que 25 aproximadamente 50° F. (10° C.). Los dos tipos de PVOH tanto completamente como parcialmente hidrolizado, se refieren comúnmente como homopolímeros de PVOH aunque el tipo parcialmente hidrolizado es técnicamente un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo.

El término copolímero de PVOH se usa en general para describir polímeros que son derivados por la hidrólisis de un copolímero de un éster vinílico, típicamente acetato de vinilo, y otro monómero tal como, por ejemplo, un monómero etilénicamente insaturado, por ejemplo, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico; véanse las Patentes de EE.UU. 30 N°: 7.932.328; 7.790.815; 7.786.229 y 6.818.709 todas para *Vicari*. Los copolímeros de PVOH se pueden adaptar para las características deseadas de la película variando la clase y la cantidad de monómeros copolimerizados.

Se sabe en la técnica que muchos copolímeros de PVOH, debido a su estructura, pueden ser solubles mucho más rápidamente en agua fría que el tipo parcialmente hidrolizado de homopolímeros de PVOH. Dichos copolímeros han encontrado por lo tanto considerable utilidad en la fabricación de películas para envasado para la presentación de 35 dosis unitarias de diversos productos líquidos y en polvo incluyendo productos agroquímicos, productos de limpieza doméstica e industrial, detergentes de lavandería, productos químicos de tratamiento de aguas y similares. Sin embargo, no todos los copolímeros de PVOH presentan la solubilidad en agua deseable y óptima que sea útil en la fabricación de películas para envasado para la presentación de dosis unitarias de diversos productos líquidos y no líquidos (por ejemplo, en polvo) o encapsulación de estos productos incluyendo fertilizante, productos agroquímicos, 40 productos químicos de limpieza doméstica e industrial, detergentes de lavandería, productos químicos para tratamiento de aguas y similares.

### Sumario de la invención

Los solicitantes han encontrado que controlando la alimentación de monómero de acrilato de alquilo (AA) con respecto a una alimentación de monómero de acetato de vinilo en un procedimiento de polimerización secuencial, se preparan polímeros que son solubles en agua fría y están sustancialmente exentos de derivas de composición. El 45 procedimiento de copolimerización incluye preferiblemente repartir la cantidad de AA en dos partes, copolimerizando la primera parte de AA con todo el monómero de acetato de vinilo requerido (MAV) en un primer reactor y añadiendo sólo el AA restante a un segundo reactor y polimerización con el copolímero del primer reactor. En la saponificación, un PVOH que presenta distribución sustancialmente aleatoria de la composición de comonomero presenta una solubilidad enormemente mejorada en agua fría. Los productos son útiles en particular para películas usadas en 50 envasado y para encapsular productos de materiales en forma de partículas o líquidos. Los productos encapsulados que se pueden proporcionar incluyen fertilizante u otros productos agrícolas, productos farmacéuticos, productos biomédicos y productos cosméticos.

Los polímeros de la invención presentan tiempos de disolución en agua fría característicos menores que 3 minutos, típicamente menores que 2 minutos y preferiblemente presentan un tiempo de disolución en agua fría característico 55 de 1 minuto o menor. De manera similar, los tiempos de disgregación de la película en agua fría son generalmente menores que 2 minutos, típicamente menores que 1 minuto y preferiblemente 45 segundos o menos.

Los tiempos de disolución en agua fría característicos y los tiempos de disgregación de la película en agua fría característicos se miden en una película de 76 micrómetros; sin embargo, se apreciará que estos parámetros tienen una propiedad del polímero del que se fabrica la película. Los polímeros de la invención se pueden fabricar en cualquier espesor adecuado para uso como una película de envasado con un espesor de generalmente de 10 a 400 micrómetros, típicamente con un espesor de desde 20 a 200 micrómetros y preferiblemente con un espesor de desde 25 a 100 micrómetros. Los polímeros de la invención también se usan para encapsular productos principales tales como sólidos en forma de partículas, líquidos y/o geles mediante recubrimiento en disolución, recubrimiento en emulsión, aplicación de masa fundida, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión, recubrimiento de lecho fluido o aplicación con CO<sub>2</sub> supercrítico. Las técnicas adecuadas se indican en las Patentes de EE.UU. N° 7.799.752, titulada COMPOSITIONS COMPRISING ENCAPSULATED MATERIAL y 7.622.132, titulada ENCAPSULATED COSMETIC COMPOSITION así como Yue et al., "Particle Encapsulation With Polymers Via In Situ-Polymerization in Supercritical Coy", Powder Technology 146 (2.004), págs. 32-45, cuyas descripciones se incorporan como referencia. Cuando se usan como un material de encapsulación, los polímeros de la invención se aplican en general con un espesor de película de desde 0,01 a 30 micrómetros, más típicamente de desde 0,05 a 25 micrómetros, aún más típicamente 0,1 a 20 micrómetros tales como de 0,25 a 5 micrómetros. Espesores de película de desde 1 a 3 micrómetros se emplean convenientemente para encapsular muchos productos.

Más características y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la discusión que sigue.

#### Breve descripción de los dibujos

La presente invención se ilustra además mediante los dibujos de Cromatografía de Elución de Polaridad en Gradiente ("GPEC") adjuntos, que se han dibujado con precisión en las escalas en sus respectivos ejes. Los dibujos muestran una representación gráfica de la polaridad de los polímeros (mostrado por una respuesta eléctrica en milivoltios, mV) a medida que eluyen de una columna de GPEC frente al tiempo de elución (en minutos).

La Figura 1 es un trazo de GPEC de un copolímero de alcohol polivinílico-acrilato de metilo obtenido a partir de una relación de adición de comonomero repartida 70:30 de MAV y acrilato de metilo (AM) según la presente invención, que presenta excelente solubilidad en agua. Como muestra la gráfica, la composición del polímero que eluye presenta una polaridad sustancialmente próxima (aleatoriedad sustancial) en un intervalo de dos minutos como se muestra por el sustancialmente único pico, o en otros términos, el cromatograma GPEC es uno sustancialmente monomodal, esto es, presenta un único pico del polímero.

La Figura 2 es un trazo de GPEC de un copolímero de alcohol polivinílico-acrilato de metilo obtenido a partir de una relación de adición de comonomero repartida 50:50 de MAV y AM, que presenta una solubilidad en agua incierta. El pico muestra aleatoriedad sustancial como en la Fig. 1 pero ligera ampliación de la composición como se muestra por el aspecto de un segundo pico como parte del interior del mismo intervalo de tiempo. Obsérvese que los dos picos están próximos en tiempo de elución y se superponen sustancialmente por más de 50 % de su altura a partir de sus líneas de referencia; nos referimos a esta clase de cromatograma GPEC como un cromatograma GPEC de polaridad próxima.

La Figura 3 es un trazo de GPEC de un copolímero de alcohol polivinílico-acrilato de metilo obtenido a partir de una relación de adición de comonomero repartida 100:0 de MAV y AM, con deficiente solubilidad acuosa. Los picos discretos empiezan a aparecer mostrando la presencia de composiciones de polímero con diferentes polaridades, en el caso de la Figura 3 se observa un cromatograma GPEC bimodal.

#### Descripción detallada de la invención

La invención se describe con detalle a continuación con referencia a los dibujos. Dicha discusión es para fines de ilustración sólo. Serán fácilmente evidentes modificaciones dentro del espíritu y alcance de la presente invención, explicadas en las reivindicaciones adjuntas, para un experto en la materia. La terminología usada por toda la memoria descriptiva y las reivindicaciones en la presente memoria se proporciona con su significado ordinario.

Se miden los tiempos de disolución en agua fría característicos y los tiempos de disolución de la película en agua fría característicos usando una película de 76 micrómetros y una estructura corredeza de la clase usada para diapositivas fotográficas usando el procedimiento de la Patente de EE.UU. N° 7.745.517 como se describe de ahora en adelante. Se apreciará que estos parámetros son característicos de los copolímeros de por sí.

Se proporciona en un aspecto de la invención un copolímero sustancialmente aleatorio, soluble en agua fría, de alcohol vinílico ("VOH") y acrilato de alquilo ("AA") preparado por copolimerización de monómero de acetato de vinilo ("MAV") y AA, copolímero que presenta un tiempo de disolución de película en agua fría característico menor que 3 minutos. En general, el copolímero comprende de 2 a 25% en moles de AA; típicamente, el copolímero comprende de 3 a 10 % en moles de AA y en casos preferidos el copolímero comprende de 4 a 8 % en moles de AA. El copolímero aleatorio también presenta un tiempo de disolución de la película en agua fría característico menor que 2 minutos en realizaciones típicas y preferiblemente el copolímero presenta un tiempo de disolución de la película en agua fría característico menor que 1 minuto o menos. Asimismo, el copolímero presenta preferiblemente un tiempo de disgregación de la película en agua fría característico menor que 1 minuto y presenta un cromatograma GPEC

monomodal, tal como el mostrado en la Figura 1.

El AA se selecciona convenientemente de acrilato de metilo (AM), acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y mezclas de los mismos, especialmente acrilato de metilo o acrilato de etilo.

5 Una película de envasado fabricada a partir del copolímero presenta en general un espesor de desde 10 micrómetros a 400 micrómetros, convenientemente de 25 micrómetros a 100 micrómetros.

10 En algunas aplicaciones, la invención proporciona un producto encapsulado que comprende una película de encapsulación externa rodeando a un producto principal, en el que la película de encapsulación comprende un copolímero sustancialmente aleatorio, soluble en agua fría, de alcohol vinílico ("VOH") y acrilato de alquilo ("AA") preparado por copolimerización de monómero de acetato de vinilo ("MAV") y AA, copolímero que presenta un tiempo de disolución de la película en agua fría característico menor que 3 minutos. La película de encapsulación presenta en general un espesor de desde 0,05 micrómetros a 25 micrómetros, típicamente de 0,25 micrómetros a 5 micrómetros y encapsula un sólido en forma de partículas.

La invención también incluye un procedimiento continuo para fabricar copolímeros de acetato de vinilo y acrilato de metilo.

15 El radical libre que proporciona iniciador de polimerización utilizado para la copolimerización de MAV y acrilato de metilo (AM) puede ser, por ejemplo, peroxidicarbonato de 2-etilhexilo (Trigonox EHP), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), peroxineodecanoato de t-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de di-n-propilo, peroxidicarbonato de di-n-butilo, peroxidicarbonato de di-cetilo, peroxidicarbonato de di-s-butilo. Esencialmente se puede usar cualquier iniciador capaz de generar radicales libres.

20 El procedimiento descrito en la presente memoria se refiere a AM que es el comonómero. Sin embargo, no se tiene que considerar una limitación. En su lugar, se debería entender que el procedimiento inventivo es adecuado para uso con otros acrilatos de alquilo similares también.

25 Se emplea en general un disolvente para los comonómeros MAV y AM, formándose el iniciador de la polimerización y el copolímero en las dos zonas de reacción, en el procedimiento. Disolventes adecuados son, por ejemplo, metanol, etanol y propanol. El disolvente preferido es metanol.

30 Como se indicó anteriormente, la cantidad total de AM requerida alimentada de manera continua a ambas zonas de reacción se reparte en dos partes: una primera parte para la primera zona de reacción y la cantidad restante (la segunda parte) para la segunda zona de reacción. El "reparto" o relación entre las cantidades de AM alimentado a la primera zona de reacción (primera parte) y la segunda zona de reacción (segunda parte), respectivamente, puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 50:50 a aproximadamente 80:20, preferiblemente de aproximadamente 60:40 a aproximadamente 75:25.

La cantidad de iniciador de polimerización alimentado a la primera zona de reacción puede ser, por ejemplo, aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 1 % en peso basado en el peso de MAV que se está alimentando.

35 La cantidad de disolvente alimentado a la primera zona de reacción puede ser, por ejemplo, aproximadamente 10 a aproximadamente 40 % en peso basado en el peso de MAV que se está alimentando. El iniciador de polimerización se alimenta preferiblemente a la primera zona de reacción como una disolución en el disolvente a una concentración en el disolvente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 % en peso basado en el peso de la disolución.

40 El tiempo de permanencia promedio en la primera zona de reacción de los componentes alimentados a la primera zona de reacción puede estar, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 120 minutos, preferiblemente aproximadamente 45 a aproximadamente 70 minutos.

La temperatura de la reacción de la primera zona de reacción es, por ejemplo, aproximadamente 55 a aproximadamente 85°C preferiblemente aproximadamente 60 a aproximadamente 80°C.

45 El tiempo de permanencia promedio en la segunda zona de reacción de los componentes en el efluente de la primera zona de reacción y el MA adicional alimentado a la segunda zona de reacción puede estar, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 120 minutos, preferiblemente aproximadamente 45 a aproximadamente 70 minutos. La temperatura de reacción en la segunda zona de reacción puede ser, por ejemplo, aproximadamente 55 a aproximadamente 85°C, preferiblemente aproximadamente 60 a aproximadamente 80°C.

50 La presión en cada zona de reacción puede estar en el intervalo, por ejemplo, de aproximadamente 6,9 (1) a aproximadamente 206,8 kPa (30 psig), preferiblemente aproximadamente 20,7 (3) a aproximadamente 103,4 kPa (15 psig).

Los tiempos de permanencia y las temperaturas en la primera y la segunda zonas de reacción son generalmente suficientes para dar como resultado la polimerización de sustancialmente todo el AM alimentado al sistema aunque puede quedar sin polimerizar un pequeño porcentaje de MAV añadido al sistema.

El contenido en sólidos poliméricos en el efluente de la segunda zona de reacción puede estar, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 85%, preferiblemente aproximadamente 55 a aproximadamente 75%, mientras la conversión en porcentaje calculado a partir del contenido en sólidos poliméricos real y el contenido en sólidos poliméricos teórico igual a la cantidad de monómeros añadida puede estar en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 99%, preferiblemente aproximadamente 45 a aproximadamente 50 %. El peso molecular del copolímero de la segunda zona de reacción indicado por la viscosidad de una disolución al 15 % en peso en metanol está en el intervalo, por ejemplo, de aproximadamente 0,02 (20) a aproximadamente 0,2 Pa.s (200 cps), preferiblemente aproximadamente 0,035 (35) a aproximadamente 0,07 Pa.s (70 cps).

En la realización de la etapa de saponificación que da como resultado copolímeros de VOH/AM, el efluente de la segunda zona de reacción se puede alimentar, por ejemplo, a una columna de rectificación para retirar los componentes más volátiles tales como MAV no reaccionado del copolímero de MAV y AM. La "pasta" resultante se mezcla después con una disolución acuosa de una base fuerte tal como hidróxido de sodio, por ejemplo, conteniendo aproximadamente 10 a aproximadamente 50 % en peso de hidróxido de sodio para proporcionar base a una relación molar caústica (RMC, relación de moles de base a moles de acetato en el copolímero) de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1. Opcionalmente, también se puede añadir una cantidad de un alcohol volátil, por ejemplo, metanol, para reducir el contenido en sólidos en la pasta a aproximadamente 30 a aproximadamente 65 % en peso. La masa resultante se deja después que reaccione a una temperatura de aproximadamente temperatura ambiente (TA, aproximadamente 22°C.), a aproximadamente 50°C durante un periodo, por ej., aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 24 horas para obtener un porcentaje de hidrólisis de los grupos acetato en el copolímero a grupos hidroxilo, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 70 a aproximadamente 99+%, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 95%.

El copolímero saponificado de VOH y AM puede tener, por ejemplo, aproximadamente 1 a aproximadamente 8 % en moles de AM polimerizado (poli AM), aproximadamente 0 a aproximadamente 4 % en moles de MAV polimerizado (PVAc) y aproximadamente 75 a aproximadamente 98 % en moles de alcohol vinílico polimerizado (PVOH), preferiblemente aproximadamente 2 a aproximadamente 7 % en moles de poli MA, aproximadamente 0 a aproximadamente 2% en moles de PVAc y aproximadamente 90 a aproximadamente 95 % en moles de PVOH, un grado de hidrólisis de, por ejemplo, aproximadamente 70 a aproximadamente 99+%, preferiblemente aproximadamente 80 a aproximadamente 95% indicado por RMN de C<sup>13</sup> y un peso molecular relativo indicado por la viscosidad de una disolución acuosa al 4% del copolímero de VOH de, por ejemplo, aproximadamente 0,005 (5) a aproximadamente 0,03 Pa.s (30 cps), preferiblemente aproximadamente 0,015 (15) a aproximadamente 0,028 Pa.s (28 cps).

Los siguientes ejemplos ilustran además la invención. Los ejemplos 1-10 describen la preparación de copolímeros de MAV y acrilato de metilo por un procedimiento continuo en condiciones del procedimiento variables.

Las polimerizaciones se realizaron usando dos reactores de vidrio de 2 l con camisa en serie provistos de condensadores de reflujo, agitadores mecánicos y tuberías de alimentación. Se alimentó de manera continua al reactor 1 acetato de vinilo (MAV), metanol que contenía iniciador de peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) (Trigonox EHP) y acrilato de metilo, cada uno como una tubería de alimentación separada usando bombas dosificadoras. Para asegurar velocidades de alimentación precisas, se puso cada alimentación en un equilibrio y se comprobaron las velocidades de alimentación midiendo la diferencia de peso con el tiempo. También se alimenta de manera continua acrilato de metilo al segundo reactor para minimizar la deriva de composición (el reparto entre el Reactor 1 (PK1) y el Reactor 2 (PK2) fue 70:30). La Tabla 1 enumera las velocidades de alimentación y las concentraciones de iniciador durante los procesos. La temperatura del Reactor 1 fue 60°C y la temperatura del Reactor 2 fue 64°C. El tiempo de permanencia fue 96 minutos en cada reactor. La disolución de polímero que salía del Reactor 2 se alimentó a una columna Oldershaw® para retirar el acetato de vinilo residual usando vapores de metanol. Cada proceso tuvo una duración de 12 horas para asegurar que la polimerización estaba fuera de línea.

Tabla 1: Velocidades de alimentación para los procesos de polimerización continuos.

| Ejemplo | % Trigonox EHP en MeOH | Velocidades de alimentación, g/min |      |          |        |        |
|---------|------------------------|------------------------------------|------|----------|--------|--------|
|         |                        | MAV                                | AM   | MeOH/EHP | AM PK1 | AM PK2 |
| 1       | 0,14                   | 11,28                              | 0,39 | 3,95     | 0,273  | 0,117  |
| 2       | 0,14                   | 11,28                              | 0,39 | 3,95     | 0,273  | 0,117  |
| 3       | 0,18                   | 11,75                              | 0,35 | 3,53     | 0,245  | 0,105  |
| 4       | 0,14                   | 10,85                              | 0,43 | 4,35     | 0,301  | 0,129  |
| 5       | 0,13                   | 11,75                              | 0,35 | 3,53     | 0,245  | 0,105  |

(continuación)

| Ejemplo | % Trigonox EHP en MeOH | Velocidades de alimentación, g/min |      |          |        |        |
|---------|------------------------|------------------------------------|------|----------|--------|--------|
|         |                        | MAV                                | AM   | MeOH/EHP | AM PK1 | AM PK2 |
| 6       | 0,13                   | 11,66                              | 0,47 | 3,50     | 0,329  | 0,141  |
| 7       | 0,10                   | 10,85                              | 0,43 | 4,34     | 0,301  | 0,129  |
| 8       | 0,14                   | 10,93                              | 0,33 | 4,38     | 0,231  | 0,099  |
| 9       | 0,10                   | 10,93                              | 0,33 | 4,38     | 0,231  | 0,099  |
| 10      | 0,18                   | 11,66                              | 0,47 | 3,50     | 0,329  | 0,141  |

MAV= acetato de vinilo, AM= acrilato de metilo, PK= polikettle, EHP= Trigonox EHP

5 La Tabla 2 muestra los resultados de la polimerización de acrilato de metilo con acetato de vinilo en los ejemplos, incluyendo peso molecular relativo del polímero indicado por la viscosidad de una disolución al 15% en metanol, el porcentaje real de sólidos en el Reactor 2 y las conversiones en porcentaje (cifras entre paréntesis) calculadas a partir del porcentaje real en sólidos y el porcentaje teórico en sólidos (cifras no entre paréntesis).

Tabla 2: Resultados de la polimerización de acrilato de metilo con acetato de vinilo.

| Ejemplo | viscosidad al 15%, Pa.s (cps) | Sólidos del Reactor 2, % en peso | sólidos teóricos, % en peso (Conversión) |
|---------|-------------------------------|----------------------------------|--|
| 1       | 0,055 (55,1)                  | 38,89                            | 74,1 (52,05)                             |
| 2       | 0,053 (53,1)                  | 39,81                            | 74,1 (53,28)                             |
| 3       | 0,061 (61,1)                  | 45,08                            | 77,42 (58,23)                            |
| 4       | 0,043 (42,9)                  | 39,07                            | 72,17 (54,14)                            |
| 5       | 0,066 (65,8)                  | 40,38                            | 77,42 (52,16)                            |
| 6       | 0,075 (75,4)                  | 36,90                            | 77,61 (47,55)                            |
| 7       | 0,056 (55,7)                  | 33,17                            | 72,22 (45,93)                            |
| 8       | 0,037 (37,1)                  | 40,75                            | 71,99 (56,60)                            |
| 9       | 0,037 (37,2)                  | 35,71                            | 71,99 (49,60)                            |
| 10      | 0,064 (63,9)                  | 42,04                            | 77,61 (54,17)                            |

10 La Tabla 2 muestra la conversión total de acetato de vinilo y acrilato de metilo en polímero. Basándose en estos niveles teóricos de sólidos, que se refieren directamente a la conversión de monómeros en copolímero, las conversiones oscilaron de 45,93-58,23%. Se determinó el acrilato de metilo residual (50 ppm a 100 ppm) por análisis GC.

15 La saponificación de los copolímeros de MAV/AM se llevó a cabo tratando la pasta obtenida de la columna Oldershaw<sup>®</sup> usada para rectificar MAV del efluente del Reactor 2 con NaOH acuoso al 50 % en peso a diversos valores de relación molar caústica (RMC) diluido además con metanol a fin de que el contenido en sólidos fuera 35% en peso. Los Ejemplos 1-10 ilustran el efecto de variar las condiciones de saponificación llevadas a cabo en el copolímero MAV/AM del Ejemplo 3, con los resultados mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3: Saponificación de PVAc-AM

| Ejemplos                  | RMC  | Tiempo de saponificación | Temp de saponificación | % hidrólisis |
|---------------------------|------|--------------------------|------------------------|--------------|
| 1                         | 0,02 | 8 h                      | TA                     | 93,66        |
| 2                         | 0,02 | 8 h                      | TA                     | 93,77        |
| 3                         | 0,02 | 8 h                      | TA                     | 94,92        |
| 4                         | 0,02 | 8 h                      | TA                     | 94,65        |
| 5                         | 0,02 | 8 h                      | TA                     | 94,46        |
| 6                         | 0,02 | 8 h                      | TA                     | 92,70        |
| 7                         | 0,02 | 8 h                      | TA                     | 92,33        |
| 8                         | 0,02 | 8 h                      | TA                     | 94,49        |
| 9                         | 0,02 | 8 h                      | TA                     | 93,61        |
| 10                        | 0,02 | 8 h                      | TA                     | 93,25        |
| TA = temperatura ambiente |      |                          |                        |              |

Se calculó la relación molar caústica (RMC) con el supuesto de que el polímero era 100% PVAc. Se ignoró la pequeña cantidad de co-AM en el cálculo de la RMC.

- 5 Como se indica, se diluyó el NaOH al 50% con suficiente MeOH cuando se añadió a la pasta para diluir los sólidos a 35%. Se mezcló la NaOH/MeOH en la pasta a mano (10 a 20 min., de mezclamiento) a temperatura ambiente. La saponificación a 40 °C gelificó después de aproximadamente 1 minuto de mezclamiento. Se dejó entonces que la pasta reaccionara para el tiempo y la temperatura mostrados en la tabla anterior. Se llevaron a cabo procedimientos de saponificación similares a los descritos en los Ejemplos 1-10 en los polímeros de los Ejemplos 1-10.
- 10 La Tabla 4 muestra las composiciones y las propiedades de los polímeros saponificados para cada uno de los ejemplos de las Tablas 1 y 2 incluyendo porcentaje en moles de acrilato de metilo polimerizado, MAV polimerizado (PVAc) y alcohol vinílico polimerizado (PVOH), grado de hidrólisis indicado por RMN de C<sup>13</sup>, peso molecular relativo como se indica por la viscosidad de una disolución al 4% en agua y grado de hidrólisis indicado por valoración.

Tabla 4: Composición de copolímero y viscosidad final

| Ejemplo | Composición de Polímero Saponificado por RMN de C <sup>13</sup> |                  |                  | Resultados finales    |
|---------|---|------------------|------------------|-----------------------|
|         | AM, % en moles  | PVAc, % en moles | PVOH, % en moles | viscosidad al 4%, cps |
| 1       | 5,5   | 0,84             | 93,66            | 0,021 (21,2)          |
| 2       | 5,2   | 1,03             | 93,77            | 0,021 (20,9)          |
| 3       | 4,3   | 0,78             | 94,92            | 0,020 (20,1)          |
| 4       | 6,3   | 0                | 94,65            | 0,016 (16)            |
| 5       | 4,6   | 0,94             | 94,46            | 0,024 (23,9)          |
| 6       | 6,3   | 1                | 92,70            | 0,025 (25,5)          |
| 7       | 7,6   | 0,07             | 92,33            | 0,021 (21,2)          |
| 8       | 4,1   | 1,41             | 94,49            | 0,014 (14,3)          |
| 9       | 5,2   | 1,19             | 93,61            | 0,016 (16,1)          |
| 10      | 5,3   | 1,45             | 93,25            | 0,023 (23,3)          |

Se puede usar espectroscopía de RMN de  $C^{13}$  para determinar la composición de copolímero y la aleatoriedad del AM en el copolímero. La velocidad de alimentación de AM fue la única variable para controlar la carga de AM en el copolímero. Alternativamente, se puede determinar si el copolímero es sustancialmente aleatorio basándose en el ensayo de solubilidad o análisis GPEC, discutido a continuación.

La aleatoriedad de los copolímeros formados se determinó por análisis GPEC y se muestra en la Fig. 1-3. GPEC es una técnica que se puede usar para medir la distribución de composición química en los polímeros usando mezclas de un disolvente y no disolvente y se describe en Cools et al., "Determination of the Chemical Composition Distribution of Copolymers of Styrene and Butadiene by Gradient Polymer Elution Chromatography", Journal of Chromatograph A, 736 (Elsevier Science B. V., 1.996), págs. 125-130, cuya descripción se incorpora en la presente memoria como referencia. Para los copolímeros de la invención, se usaron las siguientes condiciones, materiales y equipo:

Columna: Agilent PLRP-S 1000 A 5  $\mu$ m 50X4,6 mm

Fase móvil:

- 1) inicio con 5% de Acetonitrilo, 95 % de agua;
- 2) gradiente a 60% de Acetonitrilo 40 % de agua en 6 minutos, mantiene la relación a 7,5 minutos;
- 3) gradiente a 5% de Acetonitrilo, 95 % de agua en 12 minutos;
- 4) columna condición con 5% de Acetonitrilo, 95 % de agua hasta 22 min, proceso detenido.

Temperatura: 65 C

Caudal: 1 ml/min

Volumen de inyección: 2  $\mu$ l

Detector: ELSD

conc. de la muestra 5 mg/ml

Las composiciones poliméricas mostradas en cada una de las Figuras 1-3 muestra picos de polaridad a medida que eluye el polímero de la columna. Cuanto más próximos los picos menor la deriva de composición en la composición del copolímero. Para adición de monómero de relación de reparto 100:0 (Fig. 3), no sólo hay distintos picos indicando deriva de composición sustancial sino que también hay más número de picos que muestran que se están formando distintos bloques de polímeros, homopolímeros y similares. El polímero de relación de reparto 50:50 en la Fig. 2 muestra que la composición del polímero formado se está haciendo más uniforme (menos deriva de composición) que la adición de relación de reparto 100:0, mientras que el polímero de adición de relación de reparto 70:30 en la Fig. 1 presenta un cromatograma monomodal que muestra ausencia sustancial de deriva de composición.

Los datos en las Tablas 1-4 indican que los copolímeros de VOH y AM se pueden obtener a cargas de AM relativamente altas, altas proporciones de conversión y productividad, alto grado de hidrólisis y ausencia sustancial de deriva de la composición, usando el procedimiento continuo de esta invención.

Más en general, la invención incluye un procedimiento continuo para fabricar copolímeros de acetato/acrilato de vinilo o derivados de acrilato. Los monómeros de acrilato o derivados de acrilato y los copolímeros que los incorporan se refieren en la presente memoria como comonómeros de acrilato y copolímeros de acrilato, respectivamente, para fines de conveniencia. Así se proporciona de acuerdo con la invención un procedimiento continuo para fabricar un copolímero de acetato /acrilato de vinilo que comprende:

(a) suministrar de manera continua una mezcla de reacción que incluye acetato de vinilo y un comonómero de acrilato más reactivo a una zona de reacción en la que el comonómero de acetato y acrilato de vinilo son al menos parcialmente consumidos para formar una mezcla de reacción intermedia; (b) suministrar de manera continua a la mezcla de reacción intermedia una corriente enriquecida con respecto al comonómero de acrilato más reactivo y copolimerizar el comonómero de acrilato adicional con la mezcla de reacción intermedia para formar un producto de copolímero de acetato/acrilato de vinilo y (c) recuperar de manera continua el producto de copolímero de acetato/acrilato de vinilo.

Se prepararon las películas a partir del PVOH fabricado por el procedimiento inventivo. En un experimento típico, se prepararon disoluciones acuosas de los copolímeros (4-10 % en peso de sólidos) y se fundieron sobre placas de vidrio. Se dejó que las disoluciones se secan durante la noche a temperatura ambiente, después se despegaron de las placas. Las películas resultantes se acondicionaron a 22 °C y HR del 50% durante al menos 24 horas antes

de que se midieran las propiedades. Las propiedades de la película así preparada incluyendo la solubilidad acuosa mejorada se muestran en la Tabla 5.

5 Las características de solubilidad de las películas se pueden determinar por el ensayo de la estructura corrediza descrito en la Patente de EE.UU. N° 7.745.517 que se incorpora en la presente memoria en su totalidad y es como sigue. Se prepararon películas a partir de la formulación por fundido de una disolución acuosa al 7% sobre una placa de vidrio, que se iguala por gravedad y se deja que se seque a un contenido de humedad de desde aproximadamente 6 a 15 % que puede llevar de 2 a 7 días. Se añade una cantidad de la disolución a la placa para proporcionar una película con un espesor objetivo de aproximadamente 76 µm. Una muestra de 2,3x3,4 cm de película se monta en una estructura corrediza y se pone en un vaso de precipitados 30 de 500 ml cargado con 400 ml de agua. Se pone el vaso de precipitados en un agitador magnético y se agita el agua con una barra de agitación magnética a 42 rad/s (400 rpm) fijada mediante un pomo de control, de manera que se crea un vórtice. Se mantiene la temperatura del agua a 21°C+/-1°C. Se asegura la estructura en el vaso de precipitados con una fijación que se soporta mediante una plataforma de manera que con la agitación el agua ejerza presión contra la película. La película empieza a inflarse u ondularse. El tiempo de disgregación se registra cuando estalla la burbuja de la película. Después de disgregación, queda la estructura en el agua y se registra el tiempo de disolución como el tiempo total (inclusive el tiempo de disgregación) cuando no quedan hilos residuales de película y no quedan partículas de película en la estructura.

Tabla 5: Propiedades físicas y solubilidad.

| Ejemplo N° | Tracción [Mpa (psig)] | Módulo [Mpa (psig)] | Elong, (%) | Calibre [µm (mil)] | Disgregación (s) | Disolución (s) |
|------------|-----------------------|---------------------|------------|--------------------|------------------|----------------|
| 1          | 31 (4.486)            | 8 (1.153)           | 532        | 77 (3,05)          | 26               | 52             |
| 2          | 26 (3.722)            | 8 (1.128)           | 44,3       | 73 (2,88)          | 22               | 43             |
| 3          | 30 (4.406)            | 9 (1.327)           | 496        | 74 (2,9)           | 22               | 60             |
| 4          | 30 (4.374)            | 8 (1.103)           | 554        | 77 (3,03)          | 20               | 40             |
| 5          | 32 (4.642)            | 10 (1.531)          | 515        | 79 (3,13)          | 31               | 52             |
| 6          | 32 (4.611)            | 8 (1.175)           | 510        | 79 (3,1)           | 29               | 59             |
| 7          | 31 (4.560)            | 0,6 (953)           | 505        | 74 (2,93)          | 18               | 35             |
| 8          | 33 (4.760)            | 10 (1.413)          | 577        | 70 (2,75)          | 18               | 47             |
| 9          | 32 (4.669)            | 9 (1.361)           | 471        | 71 (2,8)           | 17               | 30             |
| 10         | 30 (4.302)            | 8 (1.132)           | 515        | 76 (3)             | 23               | 55             |

20 La invención describe así un procedimiento para preparar PVOH con solubilidad acuosa mejorada por alimentación del comonomero de AM en dos partes en dos reactores en vez de todo en el mismo reactor. Como comparación, se realizan intentos de fabricar el copolímero por adición de todos los monómeros e iniciador en un reactor. Los intentos para fabricar el copolímero por adición de todos los monómeros requeridos en el mismo primer reactor sólo dieron como resultado PVOH que era insoluble o tenía solubilidad significativamente reducida como se muestra en la Tabla 6. Esto se cree que es debido a la formación de bloques de acrilato de metilo y/u homopolímeros de acrilato de metilo en el copolímero. En la Tabla 6, se estima que una película no pasa el ensayo de disolución descrito anteriormente cuando falla en la disgregación en tres (3) minutos o más o presenta un tiempo de disolución mayor que diez (10) minutos.

Tabla 6. Adición a reactor único de acrilato de metilo.

| Muestra N° | Viscosidad al 15% | Viscosidad al 4% | DoH  | Carga de AM | Sólidos PK1 | Sólidos PK2 | Observaciones                   |
|------------|-------------------|------------------|------|-------------|-------------|-------------|---------------------------------|
| 1          | 0,029 (29,1)      | 0,013 (13)       | 95,6 | 4,18        | 34          | 56          | No pasó el ensayo de disolución |

(continuación)

| Muestra N°               | Viscosidad al 15% | Viscosidad al 4% | DoH   | Carga de AM | Sólidos PK1 | Sólidos PK2 | Observaciones                   |
|--------------------------|-------------------|------------------|-------|-------------|-------------|-------------|---------------------------------|
| 2                        | 0,033 (33)        | 0,014 (14,4)     | 95,64 | 3,69        | 37          | 62          | No pasó el ensayo de disolución |
| 3                        | 0,056 (56,3)      | 0,031 (30,7)     | 91,61 | 7,35        | 16          | 30          | No pasó el ensayo de disolución |
| DoH; Grado de Hidrólisis |                   |                  |       |             |             |             |                                 |
| PK1; Reactor 1           |                   |                  |       |             |             |             |                                 |
| PK2; Reactor 2           |                   |                  |       |             |             |             |                                 |

### Realizaciones alternativas

En sus diversos aspectos, la invención también incluye las siguientes realizaciones alternativas:

- 5 La Realización alternativa N° 1 es un procedimiento para la producción de un copolímero de alcohol vinílico ("VOH") y acrilato de alquilo ("AA") (tal como acrilato de metilo ("AM")) por copolimerización de monómero de acetato de vinilo ("MAV") y AA, comprendiendo dicho procedimiento:
- 10 a) alimentar de manera continua a una primera zona del reactor, con agitación, una cantidad sustancialmente mayoritaria de la cantidad requerida de MAV y una primera parte de la cantidad requerida de AA, un radical libre que proporciona iniciador de polimerización y un disolvente para los dos monómeros, iniciador y copolímero resultante de la copolimerización de los dos monómeros, para formar una primera masa de reacción;
- 15 b) mantener la primera masa de reacción en dicha primera zona de reacción en condiciones de polimerización durante un tiempo de permanencia suficiente para una proporción mayoritaria de AA alimentado a dicha primera zona de reacción para polimerizar;
- c) alimentar de manera continua dicha primera masa de reacción de dicha primera zona de reacción, junto con una segunda parte de AA, a una segunda zona de reacción;
- 20 d) mantener la primera masa de reacción en la segunda zona de reacción durante un tiempo de permanencia suficiente para polimerizar una proporción mayoritaria del AM para formar una segunda masa de reacción;
- e) retirar de manera continua dicha segunda masa de reacción de la segunda zona de reacción;
- f) separar copolímero de MAV y AA de la segunda masa de reacción y
- 25 g) saponificar por hidrólisis y/o alcoholisis una proporción mayoritaria de los grupos acetato en dicho copolímero para formar un copolímero de VOH y AA,
- en el que dicha primera parte de AA y dicha segunda parte de AM juntas justifican toda la cantidad requerida de AA.
- La Realización Alternativa N° 2 es un procedimiento de Realización Alternativa N° 1, en el que 100% del MAV requerido se alimenta en la etapa (a).
- 30 La Realización Alternativa N° 3 es un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se alimenta al menos 80% de MAV requerido en la etapa (a).
- La Realización Alternativa N° 4 es un procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que se alimenta al menos 90% de MAV requerido en la etapa (a).
- La Realización Alternativa N° 5 es un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho disolvente es metanol, etanol o propanol.
- La Realización Alternativa N° 6 es un procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que dicho disolvente es metanol.
- La Realización Alternativa N° 7 es un procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que la

## ES 2 543 044 T3

primera parte de AM y la segunda parte de AM están respectivamente en el intervalo de relación de aproximadamente 50:50 a aproximadamente 80:20.

5 La Realización Alternativa N° 8 es un procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que la primera parte de AM y la segunda parte de AM están respectivamente en el intervalo de relación de aproximadamente 60:40 a aproximadamente 75:25.

La Realización Alternativa N° 9 es un procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que la cantidad de dicho disolvente alimentada a la primera zona de reacción es aproximadamente 10 a aproximadamente 40 % en peso basado en el peso de MAV que se alimenta.

10 La Realización Alternativa N° 10 es un procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que el tiempo de permanencia promedio en la primera y la segunda zonas de reacción de los componentes alimentados a dichas zonas de reacción es aproximadamente 30 a aproximadamente 120 minutos.

La Realización Alternativa N° 11 es un procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que dicho tiempo de permanencia promedio es aproximadamente 45 a aproximadamente 70 minutos.

15 La Realización Alternativa N° 12 es un procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que la temperatura de reacción en dicha primera y segunda zonas de reacción es aproximadamente 55 a aproximadamente 85°C.

La Realización Alternativa N° 13 es un procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que dicha temperatura de reacción es aproximadamente 60 a 80°C.

20 La Realización Alternativa N° 14 es un procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que la presión de reacción promedio en cada zona de reacción es aproximadamente 7 (1) a aproximadamente 207 kPa (30 psig).

La Realización Alternativa N° 15 es un procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que dicha presión de reacción es aproximadamente 21 (3) a aproximadamente 103 kPa (15 psig).

25 La Realización Alternativa N° 16 es un procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que los tiempos de permanencia y las temperaturas en la primera y segunda zona de reacción dan como resultado la polimerización de sustancialmente todo el AM alimentado al sistema.

30 La Realización Alternativa N° 17 es un procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que el efluente de dicha segunda zona de reacción presenta un contenido en sólidos poliméricos real de aproximadamente 35 a aproximadamente 85% y el porcentaje de conversión calculado a partir de dicho contenido en sólidos poliméricos real y el contenido en sólidos poliméricos teórico igual a la cantidad de monómeros añadida al sistema es aproximadamente 45 a aproximadamente 60 %.

35 La Realización Alternativa N° 18 es un procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que el peso molecular relativo del copolímero de MAV/AM obtenido de la segunda zona de reacción se indica por una viscosidad de una disolución al 15% en peso del copolímero en metanol de aproximadamente 0,035 (35) a aproximadamente 0,08 Pa.s (80 cps).

La Realización Alternativa N° 19 es un procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que dicha conversión en porcentaje es aproximadamente 40 a aproximadamente 60%.

40 La Realización Alternativa N° 20 es un procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que el copolímero saponificado de VOH y AM contiene aproximadamente 1 a aproximadamente 8 % en moles de AM polimerizado, aproximadamente 85 a aproximadamente 98 % en moles de VOH polimerizado (PVOH), un grado de hidrólisis de aproximadamente 70 a al menos 99% indicado por RMN de C<sup>13</sup> y un peso molecular relativo indicado por una viscosidad de una disolución acuosa al 4% del copolímero de VOH de aproximadamente 0,015 (15) a aproximadamente 0,03 Pa.s (30 cps).

La Realización Alternativa N° 21 es PVOH preparado por cualquiera de las realizaciones precedentes.

45 La Realización Alternativa N° 22 es un copolímero de acetato de vinilo y un acrilato de alquilo preparado por un procedimiento que comprende:

50 (a) alimentar de manera continua a una primera zona del reactor, con agitación, una cantidad sustancialmente mayoritaria de la cantidad requerida de MAV y una primera parte de la cantidad requerida de AA, un radical libre que proporciona iniciador de polimerización y un disolvente para los dos monómeros, iniciador y copolímero que resultan de la copolimerización de los dos monómeros, para formar una primera masa de reacción;

(b) mantener la primera masa de reacción en dicha primera zona de reacción en condiciones de polimerización durante un tiempo de permanencia suficiente para una proporción mayoritaria de AA alimentada a dicha primera

zona de reacción para polimerizar;

(c) alimentar de manera continua dicha primera masa de reacción de dicha primera zona de reacción, junto con una segunda parte de AA, a una segunda zona de reacción;

5 (d) mantener la primera masa de reacción en la segunda zona de reacción durante un tiempo de permanencia suficiente para polimerizar una proporción mayoritaria del AM para formar una segunda masa de reacción;

(e) retirar de manera continua dicha segunda masa de reacción de la segunda zona de reacción y

(f) separar copolímero de MAV y AA de la segunda masa de reacción,

en el que dicha primera parte de AA y dicha segunda parte de AM juntas justifican toda la cantidad requerida de AA..

10 La Realización Alternativa N° 23 es el copolímero de la Realización Alternativa N° 22, en la que la primera parte de AM y la segunda parte de AM están respectivamente en el intervalo de relación de aproximadamente 50:50 a aproximadamente 80:20.

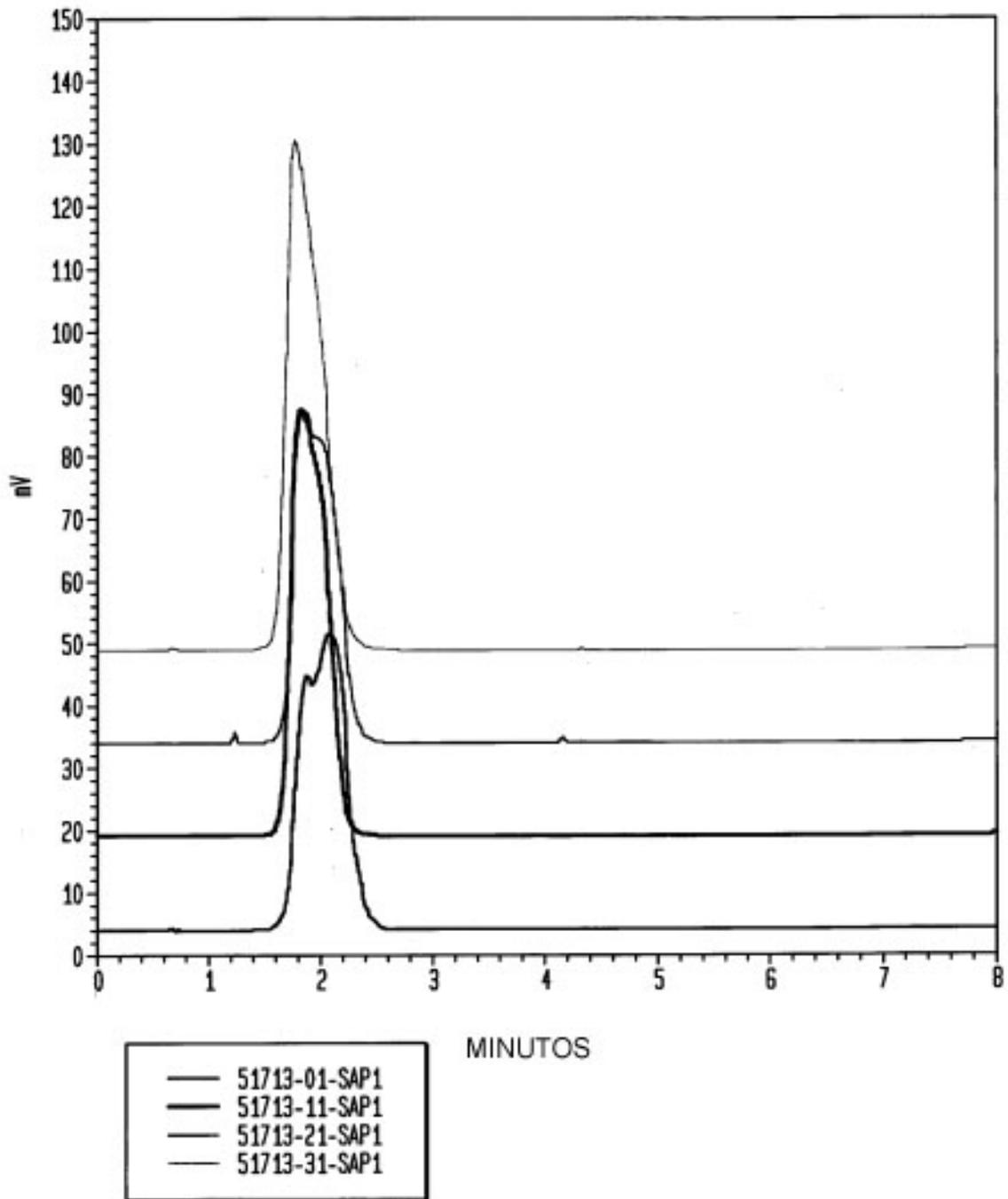
La Realización Alternativa N° 24 es el copolímero de la Realización Alternativa N° 23, en la que la primera parte de AM y la segunda parte de AM están respectivamente en el intervalo de relación de aproximadamente 60:40 a aproximadamente 75:25.

15 Aunque se ha descrito la invención con detalle, serán fácilmente evidentes modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención para los expertos en la materia. A la vista de la discusión anterior, un conocimiento relevante en la técnica y las referencias discutidas anteriormente en relación con Antecedentes y Descripción Detallada, cuyas descripciones se incorporan todas en la presente memoria como referencia, se considera innecesaria más descripción. Además, se debería entender que se pueden combinar o intercambiar aspectos de la invención y  
20 porciones de diversas realizaciones en total o en parte. Además, los expertos en la materia apreciarán que la descripción anterior es como ejemplo sólo y no está destinada a limitar la invención.

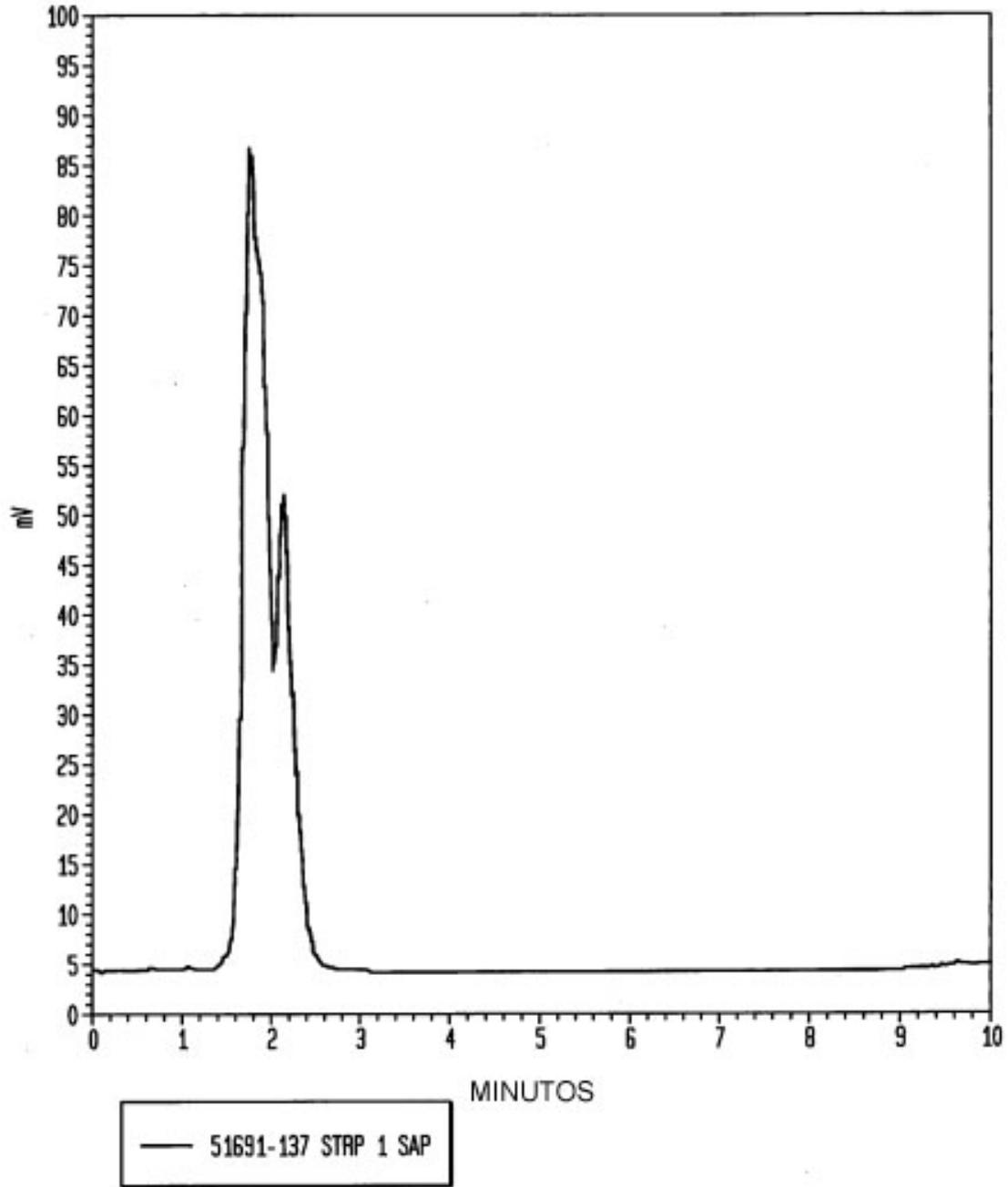
## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un copolímero sustancialmente aleatorio, soluble en agua fría, de alcohol vinílico ("VOH") y acrilato de alquilo ("AA") preparado por copolimerización de monómero de acetato de vinilo ("MAV") y AA, copolímero que presenta un tiempo de disolución de la película en agua fría característico menor que 3 minutos, en el que el copolímero está sustancialmente exento de deriva de composición como se pone de manifiesto por un único pico distinto dentro de un intervalo de dos minutos en un análisis cromatográfico de elución en gradiente.
2. El copolímero sustancialmente aleatorio, soluble en agua fría, de alcohol vinílico ("VOH") y acrilato de alquilo ("AA") preparado por copolimerización de monómero de acetato de vinilo ("MAV") y AA según la reivindicación 1, en el que el copolímero comprende de 2 a 25 % en moles de AA.
- 10 3. El copolímero sustancialmente aleatorio, soluble en agua fría, de alcohol vinílico ("VOH") y acrilato de alquilo ("AA") preparado por copolimerización de monómero de acetato de vinilo ("MAV") y AA según la reivindicación 1, en el que el copolímero comprende de 3 a 10 % en moles de AA.
- 15 4. El copolímero sustancialmente aleatorio, soluble en agua fría, de alcohol vinílico ("VOH") y acrilato de alquilo ("AA") preparado por copolimerización de monómero de acetato de vinilo ("MAV") y AA según la reivindicación 1, en el que el copolímero presenta un tiempo de disolución de la película en agua fría característico menor que 2 minutos.
5. El copolímero sustancialmente aleatorio, soluble en agua fría, de alcohol vinílico ("VOH") y acrilato de alquilo ("AA") preparado por copolimerización de monómero de acetato de vinilo ("MAV") y AA según la reivindicación 1, en el que el copolímero presenta un tiempo de disolución de la película en agua fría característico de 1 minuto o menor.
- 20 6. El copolímero sustancialmente aleatorio, soluble en agua fría, de alcohol vinílico ("VOH") y acrilato de alquilo ("AA") preparado por copolimerización de monómero de acetato de vinilo ("MAV") y AA según la reivindicación 1, en el que el copolímero presenta un cromatograma GPEC monomodal.
- 25 7. El copolímero sustancialmente aleatorio, soluble en agua fría, de alcohol vinílico ("VOH") y acrilato de alquilo ("AA") preparado por copolimerización de monómero de acetato de vinilo ("MAV") y AA según la reivindicación 1, en el que el AA se selecciona de acrilato de metilo (AM), acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y mezclas de los mismos.
8. Una película fabricada a partir del copolímero de la Reivindicación 1.
9. La película según la reivindicación 8, con un espesor de desde 10 micrómetros a 400 micrómetros.
- 30 10. Un producto encapsulado que comprende una película de encapsulación externa rodeando a un producto principal, en el que la película de encapsulación comprende un copolímero sustancialmente aleatorio, soluble en agua fría, de alcohol vinílico ("VOH") y acrilato de alquilo ("AA") preparado por copolimerización de monómero de acetato de vinilo ("MAV") y AA, copolímero que presenta un tiempo de disolución de película en agua fría característico menor que 3 minutos, en el que el copolímero está sustancialmente exento de deriva de composición como se pone de manifiesto por un único pico distinto dentro de un intervalo de dos minutos en un análisis cromatográfico de elución en gradiente.
- 35 11. El producto encapsulado que comprende una película de encapsulación externa rodeando a un producto principal según la reivindicación 10, en el que la película de encapsulación tiene un espesor de desde 0,05 micrómetros a 25 micrómetros.
12. El producto encapsulado que comprende una película de encapsulación externa rodeando a un producto principal según la reivindicación 10, en el que el producto principal es un sólido en forma de partículas.
- 40 13. El producto encapsulado que comprende una película de encapsulación externa rodeando a un producto principal según la reivindicación 10, en el que el copolímero sustancialmente aleatorio, soluble en agua fría, comprende de 3 a 10 % en moles de AA.
- 45 14. El producto encapsulado que comprende una película de encapsulación externa que rodea a un producto principal según la reivindicación 10, en el que el acrilato de alquilo se selecciona de acrilato de metilo (AM) o acrilato de etilo.
- 50 15. Un copolímero sustancialmente aleatorio, soluble en agua fría, de alcohol vinílico ("VOH") y acrilato de alquilo ("AA") preparado por copolimerización de monómero de acetato de vinilo ("MAV") y AA según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el copolímero comprende al menos 75 por ciento en moles de unidades de alcohol vinílico.

**FIG. 1**  
GPEC REPARTO 70:30



**FIG. 2**  
GPEC REPARTO 50:50



**FIG. 3**  
GPEC DIVISIÓN 100:0

